Gemischte Amide der Schwefel- und Kohlensäure

---

von

Richard Reuschel

aus Warzfelden, Kreis Ansbach

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538102_0075

Gemischte Amide der

Schwefel- und Kohlensäure

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Richard R e u s c h e l

aus

Warzfelden, Krs. Ansbach

Als Dissertation genehmigt

von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwsen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Meiner lieben Christel!

Vorliegende Arbeit wurde von Juli 1963
bis Juni 1964 im Institut für Anorganische
Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
ausgeführt

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Univ.-Prof. Dr. Alwin Meuwsen,

danke ich herzlich für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse sowie für viele Ratschläge, die ich während der Ausführung dieser Arbeit von ihm erhalten habe.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung 1

Allgemeiner Teil 5

Harnstoff-monosulfonsäure-amid 5
Carbonyl-disulfamid 7
Sulfuryl-diharnstoff 7
Sulfuryl-di-isocyanat 8
Sulfuryl-dibiuret (I) 9
Salze vom Sulfuryl-dibiuret 10
Saure Hydrolyse vom Sulfuryl-dibiuret 11
Biuret-monosulfonsäure-amid (II) 12
Salze vom Biuret-monosulfonsäure-amid 13
Saure Hydrolyse vom Biuret-monosulfonsäure-amid 14
Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid (III) 15
Salze von III 15
Saure Hydrolyse von III 16
Alkalischer Ringschluß von I, II und III 18
Cyclo-Sulfuryl-biuret und seine Derivate 19
Vergleich von Carbonyl-diharnstoff u. -disulfamid 21
Vergleich von Sulfuryl-diharnstoff, Sulfuryl-disulfamid und Biuret-monosulfonsäure-amid 22
Vergleich von Sulfuryl-dibiuret, Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid und Sulfuryl-bis-harnstoff-monosulfonsäure-amid 26

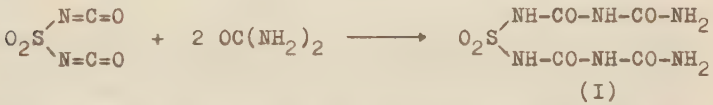
Versuchsteil 30

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe 30
Analysenmethoden 36
Sulfuryl-dibiuret (I) 38
Salze von I 40

	Seite
Biuret-monosulfonsäure-amid (II)	46
Salze von II	48
Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid (III)	54
Salze von III	56
Saure Hydrolyse von I, II und III	62
Alkalischer Ringschluß von I, II und III	85
Mono-K-Cyclo-sulfuryl-biuret	85
Freies Cyclo-sulfuryl-biuret	87
Papierchromatographische Untersuchung der Hydrolyse in 30-proz. KOH	88
L i t e r a t u r - V e r z e i c h n i s	96

Zusammenfassung

1) Bei der Umsetzung von Sulfuryl-di-isocyanat $O_2S(NCO)_2$ mit Harnstoff $OC(NH_2)_2$ im Molverhältnis 1:2 entsteht in kaltem Acetonitril gemäß



Sulfuryl-di-biuret (I). Es ist beständig, wenig wasserlöslich und schmilzt bei 178-180° (Zers.).

I ist eine zweiwertige Säure. Folgende Metallderivate wurden erstmals hergestellt.

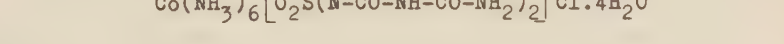
$H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NK\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2.H_2O$

$O_2S(NK\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2.2H_2O$ $\quad O_2S\left[N(NH_4)\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\right]_2.2H_2O$

$O_2S(NAg\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ $\quad \left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right]Ba.2H_2O$

$Co(NH_3)_6\left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right]Cl.4H_2O$

Durch siedendes Wasser oder heiße 2 n HCl wird I hauptsächlich nach



verseift. In geringer Menge lassen sich papierchromatographisch auch Amidoschwefelsäure und wenig Sulfamid nachweisen.

2) Die Reaktion von $O_2S(NCO)_2$ mit Harnstoff im Molverhältnis 1:1 führt bei -40° in Acetonitril zum nicht isolierten Biuret-sulfuryl-cyanat, das in CH_3CN-Lösung mit der berechneten Menge Wasser nach

zu Biuret-monosulfonsäure-amid (II) hydrolysiert wurde. Schmp. 143-145° (Zers.).

Die ebenfalls haltbare, nicht hygroskopische Verbindung liefert als einwertige Säure folgende Salze.

$H_2N-SO_2-NK-CO-NH-CO-NH_2$ $\quad$ $H_2N-SO_2-N(NH_4)-CO-NH-CO-NH_2$

$H_2N-SO_2-NAg-CO-NH-CO-NH_2$ $\quad$ $H_2N-SO_2-NAg-CO-NAg-CO-NH_2$

$(H_2N-SO_2-\overline{N}-CO-NH-CO-NH_2)_2Ba.H_2O$

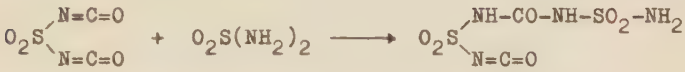
$(H_2N-SO_2-\overline{N}-CO-NH-CO-NH_2)_3Co(NH_3)_6.4H_2O$

Wasser oder 2 n HCl, beide siedend heiß, spalten die Verbindung

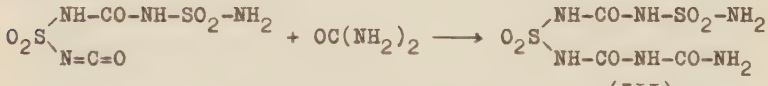
$$H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2 + H_2O \longrightarrow H_2N-SO_3H + HN(CO-NH_2)_2$$

vorwiegend zu Amidoschwefelsäure und Biuret.

3) Auch Sulfamid $O_2S(NH_2)_2$ läßt sich in Acetonitril bei -40^o an $O_2S(NCO)_2$ addieren:



Durch anschließende Umsetzung mit Harnstoff bei Raumtemperatur führt die Reaktion zum Sulfuryl-biuret-harnstoff-sulfonsäure-amid (III):



(III)

Die beständige, wenig H_2O lösliche, bei 142-143° (Zers.) schmelzende Verbindung zeigt den Charakter einer dreiwertigen Säure und liefert folgende Salze:

$H_2N-CO-NH-CO-NK-SO_2-NH-CO-NK-SO_2-NH_2.2H_2O$

$H_2N-CO-NH-CO-N(NH_4)-SO_2-NH-CO-N(NH_4)-SO_2-NH_2.2H_2O$

$H_2N-CO-NH-CO-NAg-SO_2-NAg-CO-NAg-SO_2-NH_2$

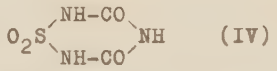
$(H_2N-CO-NH-CO-\overline{N}-SO_2-\overline{N}-CO-\overline{N}-SO_2-NH_2)_2Ba_3.10H_2O$

$(H_2N-CO-NH-CO-\overline{N}-SO_2-\overline{N}-CO-\overline{N}-SO_2-NH_2)Co(NH_3)_6.6H_2O$

Die saure Hydrolyse liefert in verwickelter Reaktion Schwefelsäure, Sulfamid, Amidoschwefelsäure und Biuret.

Die Hydrolyse von I, II, und III in heißem H_2O und siedender 2 n ClH wurde papierchromatographisch untersucht.

4) Durch siedende 30 proz. KOH erfolgt bei I, II und III unter NH_3-Austritt und CO_3K_2-Bildung Ringschluß zum Cyclo-sulfuryl-biuret (IV):



(IV)

Die als unreines Di-K-Salz anfallende Verbindung wurde über das aus Wasser umkristallisierbare Mono-K-Salz gereinigt, dann über das Di-Ag-Salz in die freie Verbindung überführt. Sie zersetzt sich bei 175-180° und ist in kaltem H_2O, Alkohol, Äther, Aceton und Tetrahydrofuran im Gegensatz zu I, II, III sehr leicht löslich.

Zur Klärung des Reaktionsablaufes wurde die Hydrolyse der K-Salze papierchromatographisch verfolgt.

A l l g e m e i n e r T e i l

Harnstoff-monosulfonsäure-amid

Harnstoff und Sulfamid verhalten sich chemisch weitgehend analog. Beim trockenen Erhitzen von Harnstoff auf 150° entsteht unter NH_3-Abspaltung Biuret (1,2), bei höherer Temperatur vor allem Cyanursäure (3):

$$(H_2N)_2CO \xrightarrow{-NH_3} (HN\text{-}CO) \begin{cases} \nearrow HN(CO\text{-}NH_2)_2 \\ \searrow (HN\text{-}CO)_3 \end{cases}$$

Beim Erhitzen von Sulfamid mit KOH (27,4) entsteht, wie KIRSANOV feststellte, K-Imido-disulfamid, $KN(SO_2\text{-}NH_2)_2$; beim trockenen Erhitzen (5,6) auf 200° NH_4-Trisulfimid (7):

$$2\ O_2S(NH_2)_2 + OH^- \longrightarrow {}^-N(SO_2\text{-}NH_2)_2 + NH_3 + H_2O$$

$$3\ O_2S(NH_2)_2 \longrightarrow \left[(NH_4)N\text{-}SO_2\right]_3$$

PAQUIN (8) fand, daß beim Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von Harnstoff und Sulfamid auf ~100° NH_3 abgespalten wird. Nach ~12 h erhielt er ein hochmolekulares, wasserlösliches Weichharz, dem er die Struktur $(\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-})_n$ zuschrieb.

Mit Harnstoff-monosulfonsäure-amid haben APPEL und SENKPIEL (9) das erste gemischte Amid der Kohlen- und Schwefelsäure gewonnen. Sie setzten Chlorsulfonyl-isocyanat (10), $Cl\text{-}SO_2\text{-}NCO$, gelöst in Toluol, mit überschüssigem flüssigem NH_3 um und erhielten zunächst das NH_4-Salz von Harnstoff-sulfonsäure-imid.

$$2\ Cl\text{-}SO_2\text{-}NCO + 6\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)N\left[SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\right]_2 + 2\ NH_4Cl$$

Aus der neutralisierten Lösung des Reaktionsproduktes fällt C_2H_5OH das Monohydrat obigen NH_4-Salzes. Dieses wird mit verd. SO_4H_2 hydrolysiert, wobei das gewünschte Amid neben dem NH_4-Salz der Harnstoff-monosulfonsäure entsteht:

$$(NH_4)N\left[SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\right]_2 + H_2O \longrightarrow H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_3NH_4$$

Das Harnstoff-monosulfonsäure-amid ist zu ~1% in Aceton löslich und wird so vom $H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_3NH_4$ abgetrennt.

Der Schmelzpunkt des reinen, zu ~9% in kaltem H_2O löslichen Amids liegt bei 135-136°, also niedriger als der des Imido-disulfamids (169°) und des Biurets (193°). Die Löslichkeit in Wasser nimmt in der Reihenfolge Biuret, Harnstoff-monosulfonsäure-amid, Imido-disulfamid zu. Während die wäßrige Lösung von Biuret (26) kaum sauer reagiert, ist Harnstoff-monosulfonsäure-amid eine schwache Säure, Imido-disulfamid bereits eine starke einwertige Säure.

Carbonyl-disulfamid

Durch Eintropfen einer Phosgenlösung in Acetonitril in eine solche von Sulfamid/CH_3CN erhielt DANNER (12) Carbonyl-disulfamid:

$$2\ H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + OCCl_2 \longrightarrow OC(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ HCl$$

Die nicht hygroskopische Verbindung schmilzt von 144-147° (Zers.) und ist in kaltem Wasser zu ~1%, den meisten organischen Solventien schwer oder unlöslich. Seine wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Die H-Atome der beiden Imido-Gruppen zeigen verschieden starke Acidität. In erster Stufe ist es eine starke Säure und bildet ein neutral reagierendes Mono-K-Salz. Die Substitution beider acider H-Atome gelingt mit starken Laugen. Man erhält leichtlösliches Di-Na- und Di-K-Salz, ein aus Wasser umkristallisierbares Ba-Salz, sowie ein schwerlösliches, lichtempfindliches Di-Ag-Salz und schwerlösliches Luteosalz. Ebenfalls DANNER gelang es

Sulfuryl-diharnstoff

durch Umsetzung von Sulfurylchlorid, gelöst in CH_3CN, mit darin suspendiertem Harnstoff zu erhalten:

$$2\ OC(NH_2)_2 + O_2SCl_2 \longrightarrow O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2 + 2\ HCl$$

Die farblosen, in trockenem Zustand haltbaren Kristalle zersetzen sich ab 160°. Sie sind in kaltem Wasser noch schwerer löslich als Carbonyl-disulfamid; trotzdem reagiert die wäßrige Lösung stark sauer.

Die der SO_2-Gruppe benachbarten Imido-Wasserstoffe sind acid, wobei Sulfuryl-diharnstoff in erster Stufe eine starke Saure ist. Auch läßt sich ein aus Wasser umkristallisierbares Mono-K-Salz gewinnen. Beide aciden H-Atome sind ersetzt im Wasserlöslichen Di-K- und Di-NH_4-Salz. Das Ba-Salz läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren, das Di-Ag-Salz ist unlöslich in heißem und kaltem Wasser. Luteochlorid erzeugt keinen Niederschlag.

Sulfuryl-di-isocyanat

Durch mehrfaches Erhitzen auf 150-160° des 1956 von GRAF (10) dargestellten Cl-SO_2-NCO über gut getrocknetem AgOCN gelang 1958 APPEL und GERBER die Herstellung von Sulfuryl-di-isocyanat.

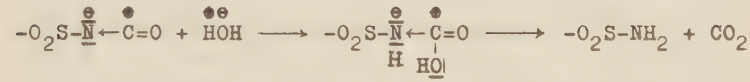
Es ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei -5° in Nadeln erstarrt.und bei 139° siedet. Sie mischt sich mit indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Acetonitril ohne Reaktion.

Mit Wasser, Alkoholen und Aminen erfolgt lebhafte Umsetzung. Dies wirdnach APPEL aus der Elektronenverteilung deutlich:

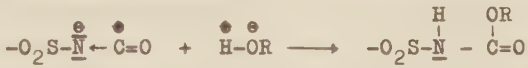
$$\underset{B}{O_2S(N\leftarrow C{=}O)_2} \longleftrightarrow \underset{A}{O_2S(N{=}C{=}O)_2} \longleftrightarrow \underset{C}{O_2S(N{\equiv}C\rightarrow O)_2}$$

Die klassische Doppelbindungsform A steht mit den beiden mesomeren Grenzformen B und C in Resonanz, wobei der Form B wegen der Elektronen beanspruchenden SO_2-Gruppe vor der polaren Struktur C das Hauptgewicht zukommt. Die Reaktionen mit Wasser, Alkoholen und Ammoniak lassen sich als eine Anlagerung der Reagenzionen an die polare Grenzform B deuten.

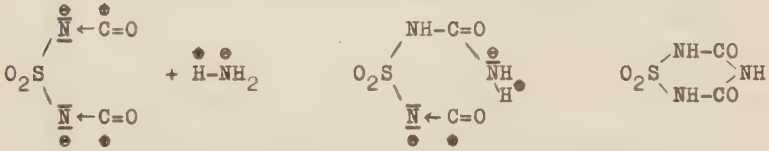
Sulfuryl-di-isocyanat und Wasser führen quantitativ zum Sulfamid:



Mit Alkoholen bleibt die Reaktion auf der Zwischenstufe stehen. Es wird kein CO_2 abgespalten und man erhält Sulfuryl-carbamidsäure-ester:



Mit gasförmigem NH_3 liefert Sulfuryl-di-isocyanat, gelöst in Benzol, cyclisches Sulfuryl-biuret:



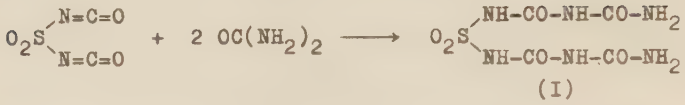
Es wurde nach APPEL als Di-NH_4-Salz mit 1/2 Mol Kristallwasser vom Schmp. 212° isoliert

Sulfuryl-dibiuret

Die Reaktion des Sulfuryl-di-isocyanats mit NH_3 und Aminen legte es nahe, durch Umsetzung mit Harnstoff oder Sulfamid, höhere gemischte Amide der Kohlen- und Schwefelsäure zu gewinnen.

Beim Eintropfen von $O_2S(NCO)_2$, gelöst in CH_3CN, in eine Harnstoff/CH_3CN-Suspension scheidet sich alsbald

Sulfuryl-dibiuret feinkristallin ab:



(I)

Man reinigt durch Lösen in kalter 2 n NaOH und Ausfällen mit 2 n HCl. Ausbeute 87%.

Das beständige, nicht hygroskopische Sulfuryl-dibiuret schmilzt bei 178-180° (Zers.) und ist wie Carbonyl-disulfamid und Sulfuryl-diharnstoff in kaltem, darüber hinaus auch in warmem Wasser sowie in organischen Solventiien schwer bzw. unlöslich. Doch reagiert es in wäßriger Suspension stark sauer, wobei selbst nach Tagen kein Sulfat enthalten ist.

Sulfuryl-dibiuret-Salze

Die beiden H-Atome der zur SO_2-Gruppe benachbarten Imido-Gruppen zeigen verschiedene Acidität. Wie die Titration mit 0,1 n NaOH gegen Methylrot ausweist, ist I analog dem Sulfuryl-diharnstoff in erster Stufe eine starke Säure. Das Mono-K-Salz, das man durch Neutralisation mit wäßriger KOH oder Erhitzen mit K-Acetatlösung erhält, läßt sich aus Wasser umkristallisieren und reagiert praktisch neutral. Überschüssige KOH hingegen bildet mit I das Di-K-Salz, das mit Methanol als Dihydrat gefällt wird. Seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

Im Gegensatz zum Carbonyl-disulfamid liefert I, wie Sulfuryl-diharnstoff, ein definiertes Di-NH_4-Salz, Dihydrat, das sich aus 2 n NH_3/H_2O umkristallisieren läßt. Die

wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch und entwickelt beim Erhitzen wenig NH_3.

Ba-Sulfuryl-dibiuret kristallisiert wie Ba-Sulfuryl-diharnstoff mit 2 Mol Wasser, läßt sich aber nicht aus Wasser umkristallisieren. Das in kaltem und heißem Wasser schwerlösliche Di-Ag-Salz zeigt analoge Eigenschaften wie Di-Ag-Sulfuryl-diharnstoff und Di-Ag-Carbonyl-disulfamid. Mit Luteochlorid liefert I im Gegensatz zum Sulfuryl-diharnstoff eine Fällung, die sich aus Wasser umkristallisieren läßt und 1 Chlor-Atom ionogen gebunden enthält; Luteo-Carbonyl-disulfamid ist in heißem Wasser unlöslich.

Cu^{2+} und 2 n NaOH erzeugen mit I eine blauviolette Färbung.

Saure Hydrolyse von Sulfuryl-dibiuret

In kaltem Wasser, wie 2 n HCl, ist nach Tagen kein Sulfat nachweisbar. Dagegen verläuft die Hydrolyse bei Siedehitze rasch. Der Zerfall ist nicht einheitlich; doch ist die symmetrische Spaltung wie beim Sulfuryl-diharnstoff und Carbonyl-disulfamid (12) bevorzugt:

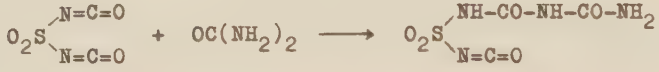
$$O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow SO_4H_2 + HN(CO\text{-}NH_2)_2$$

Nach 5 min Sieden wird die Suspension klar und der Sulfat-Gehalt beträgt 60%. Biuret wurde als Monohydrat (14) isoliert und durch Analyse und Schmelzpunkt identifiziert.

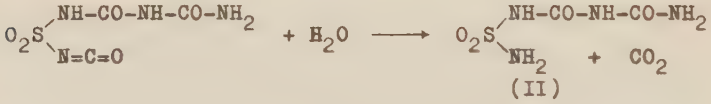
Biuret-monosulfonsäure-amid

Als gemischte Amide der Kohlen- und Schwefelsäure wurden Carbonyl-disulfamid und Sulfuryl-diharnstoff hergestellt. Sie liegen zwischen den Grenzgliedern Sulfuryl-disulfamid (15) und Carbonyl-diharnstoff (16,17). Es gelang nun, das Isomere des Sulfuryl-diharnstoffs, das noch unbekannte Biuret-monosulfonsäure-amid zu gewinnen.

Dazu wird $O_2S(NCO)_2$ bei -40° mit Harnstoff im Molverhältniss 1:1 umgesetzt. Das zunächst gebildete, nicht isolierte Biuret-sulfuryl-isocyanat



wird bei Raumtemperatur mit der berechneten Wassermenge hydrolysiert.



II bildet farblose Kristalle, die trocken beständig sind und sich bei 143-145° zersetzen, was beim isomeren Sulfuryl-diharnstoff erst bei 160° eintritt. Ähnlich diesem ist es in kaltem Wasser schwerlöslich, doch leichter als Sulfuryl-dibiuret. Auch läßt es sich aus 50° warmem Wasser ohne nennenswerte Zersetzung umkristallisieren. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und ist in der Kälte beständig; beim Sieden lassen sich rasch CO_2 und SO_4^{2-} nachweisen.

Salze vom Biuret-monosulfonsäure-amid

Im Biuret-monosulfonsäure-amid ist nur eine Imidogruppe der SO_2-Gruppe benachbart, deren H-Atom durch Metalle ersetzt werden kann. Es zeigt stark sauren Charakter und läßt sich mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titrieren.

Läßt man überschüssige KOH oder NH_3/H_2O auf II einwirken und versetzt die Lösung mit Methanol, so scheidet sich das wasserfrei kristallisierende K- bzw. NH_4-Salz in farblosen, derben Nadeln ab. Ihre wäßrige Lösung reagiert praktisch neutral.

Das Ba-Salz läßt sich wie das vom Sulfuryl-diharnstoff aus heißem Wasser umkristallisieren, besitzt aber nur 1 Mol Kristallwasser. Mit Luteochlorid entsteht eine aus Wasser umkristallisierbare Fällung; Sulfuryl-diharnstoff bildet dagegen ein in Wasser leicht lösliches Luteo-Salz.

In der Kälte erzeugt wäßriges $AgNO_3$ mit Alkalisalzlösungen von II einen schwerlöslichen Niederschlag, der in warmem Wasser mäßig gut löslich ist. In der Siedehitze löst sich das Mono-Ag-Salz, doch scheidet sich alsbald schwerlösliches Di-Ag-Biuret-monosulfonsäure-amid aus, wobei die Lösung sauer wird:

$$2\ H_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NH_2 \\ + \\ H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 \end{matrix}$$

Mit 2 Mol $AgNO_3$ in der Siedehitze wird das Di-Ag-Salz aus II direkt erhalten. Es ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, löslich in 2 n HNO_3 und NH_3/H_2O

Es ist anzunehmen, daß durch das zweite Ag-Atom der zwischen zwei CO-Gruppen befindliche Imidowasserstoff substituiert wird. Hierfür spricht die große Beständigkeit der siedenden wäßrigen Suspension, sowie die sehr geringe Lichtempfindlichkeit. Das von WISLICENUS (18) beschriebene Di-Ag-Salz vom Biuret ist extrem lichtempfindlich.

Saure Hydrolyse von Biuret-monosulfonsäure-amid

Die kalte wäßrige wie 2 n salzsaure Lösung ist beständig; nach Tagen läßt sich noch kein Sulfat nachweisen. Dagegen verläuft die Hydrolyse bei Siedehitze sehr rasch, wobei hauptsächlich Amidoschwefelsäure und Biuret entstehen:

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3H + HN(CO\text{-}NH_2)_2$$

Es gleicht hierin dem Harnstoff-monosulfonsäure-amid (9), das zu Amidoschwefelsäure und Harnstoff hydrolysiert:

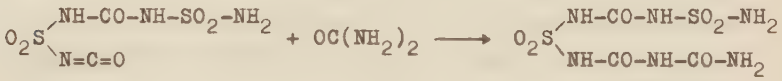
$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3H + OC(NH_2)_2$$

Die Änderung des Sulfat-Gehalts mit der Zeit ergibt die für den $H_2N\text{-}SO_3H$-Zerfall typische parabolische Kurve (12), während Sulfamid sehr langsam hydrolysiert und nahezu eine lineare Funktion erfüllt (19).

Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid

Auch Sulfamid läßt sich bei -40° in CH_3CN einseitig an $O_2S(NCO)_2$ addieren:

Das nicht isolierte Zwischenprodukt wird anschließend bei Raumtemperatur mit Harnstoff umgesetzt:



(III)

Das als farbloses Pulver anfallende Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid (III) ist trocken beständig und beginnt sich ab 142° zu zersetzen. In kaltem Wasser ist es schwer, doch besser löslich als Sulfuryl-dibiuret. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer, ist aber in der Kälte recht beständig. In der Siedehitze erfolgt rasch Zerfall, wobei sich Sulfat, CO_2 und reichlich Sulfamid nachweisen lassen.

Kalte 2 n NaOH löst sofort; in den üblichen organ. Solventien ist es kaum löslich.

Salze vom Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid

In ihm sind die den SO_2-Gruppen benachbarten Imidowasserstoff-Atome acid. Es lassen sich maximal 3 H-Atome durch Metall ersetzen. Mit 0,1 n NaOH können nur 2 H^+ erfaßt werden, während das dritte H-Atom

erst im stark alkalischen Gebiet abdissoziiert. So werden in wäßrigen Lösungen mit einem 10 proz. Überschuß an KOH oder NH_3 durch Fällen mit Methanol ein Di-K- bzw. Di-NH_4-Salz, nicht aber das erwartete Tri-K- bzw. Tri-NH_4-Salz erhalten. Sie reagieren in wäßriger Lösung praktisch neutral; das NH_4-Salz entwickelt beim Erhitzen in wäßriger Lösung schwach NH_3, ohne daß sich SO_4^{2-} nachweisen läßt.

Im Ba-Salz-Dekahydrat sind 3 H^+ durch Metall ersetzt. Es ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich und läßt sich glatt entwässern. Das Tri-Ag-Salz ist in kaltem und heißem Wasser schwerlöslich und verhält sich hierin analog wie die Ag-Salze von Sulfuryl-diharnstoff, Carbonyl-disulfamid, sowie von I und dem Di-Ag-Salz von II.

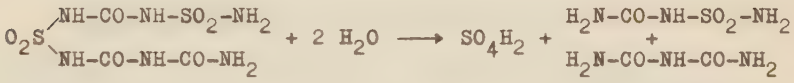
Luteochlorid erzeugt einen orangeroten Niederschlag, der sich frisch gefällt aus siedendem Wasser umkristallisieren läßt. Die hierbei gewonnenen groben Nadeln werden dagegen von Wasser in der Siedehitze nur langsam gelöst.

Saure Hydrolyse von Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäureamid

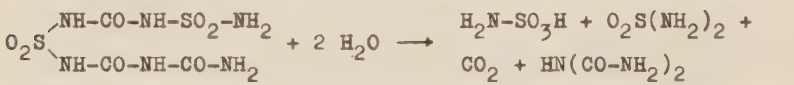
In kalter wäßriger und salzsaurer Lösung ist III recht beständig; erst nach Tagen läßt sich wenig Sulfat nachweisen. In der Siedehitze erfolgt in wäßriger wie salzsaurer Lösung rasch Zerfall, wobei CO_2, Sulfat, Amidosulfat, Sulfamid und Biuret zu erkennen sind.

Die Hydrolyse verläuft sehr verwickelt und läßt sich nur mit Hilfe der bei I und II gemachten Beobachtungen einigermaßen befriedigend deuten.

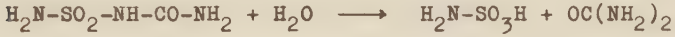
Die beiden wichtigsten Spaltungsrichtungen sind der symmetrische Zerfall



und der unsymmetrische:



Harnstoff-monosulfonsäure-amid läßt sich nicht nachweisen; es zerfällt sofort in Amidoschwefelsäure und Harnstoff (9):



In siedender 2 n HCl wurden nach 5 min knapp 30%, nach 120 min etwa 60% Sulfat-S gefunden.

Alkalischer Ringschluß von Sulfuryl-dibiuret (I), Biuret-monosulfonsäure-amid (II) und Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid (III)

Erhitzt man I oder II bzw. III, gelöst in 30 proz. KOH, so entsteht unter NH_3-Abspaltung cyclisches Di-K-Sulfuryl-biuret. Da Sulfuryl-diharnstoff nach DANNER (12) unter gleichen Bedingungen ebenfalls cyclisches Sulfuryl-biuret bildet, darf angenommen werden, daß bei I die Reaktion über Sulfuryl-diharnstoff verläuft:

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} + 4\ OH^- \longrightarrow O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH_2\\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} + 2\ CO_3^{2-} + 2\ NH_3 \qquad (a)$$

Unter NH_3-Abspaltung cyclisiert sich Sulfuryl-diharnstoff zu Cyclo-Sulfuryl-biuret, das in 50-60% Ausbeute isoliert wird:

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH_2\\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} \longrightarrow O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\\ \diagdown NH\text{-}CO\end{matrix}NH + n\ NH_3 \qquad (b)$$

Als Nebenreaktion findet Abbau bis zu Amidosulfat statt. Er ist bei III bevorzugt, da nur etwa 30% Cyclo-Sulfuryl-biuret gefaßt werden:

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2\\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} + 3\ OH^- \longrightarrow O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH_2\\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} + H_2N\text{-}SO_3^- + CO_3^{2-} + NH_3 \qquad (c)$$

Ringschluß vollzieht sich weiter nach (b).

II cyclisiert sich als Isomeres von Sulfuryl-diharnstoff wie dieser unter NH_3-Abspaltung:

40% von II werden zu Amidosulfat abgebaut.

Das stets anfallende Di-K-Cyclo-Sulfuryl-biuret ist nicht rein und wird am einfachsten durch halbkonz. HCl als schwerlösliches Mono-K-Salz aus seiner wäßrigen Lösung gefällt.

Cyclo-Sulfuryl-biuret und seine Derivate

Freies Cyclo-Sulfuryl-biuret erhält man durch Umsetzung seines schwerlöslichen Di-Ag-Salzes mit absol. methanolischer HCl-Lösung (12):

Die freie Säure löst sich gut in Methanol und läßt sich so von AgCl trennen. Zur Reinigung wird in absol. Äther gelöst und mit Gasolin wieder gefällt.

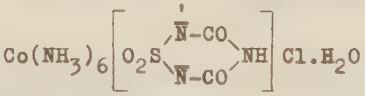
Cyclo-Sulfuryl-biuret ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 175-180° unter Zersetzung. Im Gegensatz zur Cyanursäure, dem Sulfuryl-diharnstoff, Carbonyl-disulfamid, ferner I, II und III löst es sich gut in kaltem Wasser sowie den meisten organischen Solventien. Es ist eine starke zweiwertige Säure.

Auffällig ist die große Beständigkeit gegenüber Mineralsäure und Laugen. Kalte wäßrige, wie 2 n salzsaure Lösungen sind selbst bei Zugabe von Nitrit nach Tagen noch sulfatfrei. In der Siedehitze wird erst nach längerem Kochen wenig Sulfat gebildet. Wäßrige Hydrolysate enthalten nach 4 h Sieden erst 20% des Gesamt-S als Sulfat (12).

Dank seiner Schwerlöslichkeit ist das Mono-K-Salz leicht zugänglich. Beim Abkühlen einer heißen wäßrigen Lösung scheidet es sich in derben glänzenden Kristallen ab.

Bei der Darstellung des in Wasser unlöslichen Di-Ag-Salzes muß man vom wasserlöslichen Di-K-Salz ausgehen, welches durch Neutralisation mit KOH aus dem Mono-K-Salz erhalten wird. Bei Verwendung von NH_3 entstehen immer NH_4^+-haltige Präparate.

Interessant ist, daß Luteochlorid mit neutralisierten Lösungen von Cyclo-Sulfuryl-biuret ein schwerlösliches, orangefarbenes Salz erzeugt, welches noch ionogenes Chlor enthält:



Diese Eigenschaft hat es mit Sulfuryl-dibiuret gemein, welches ein ebenfalls aus Wasser umkristallisierbares, Cl^- enthaltendes Luteosalz bildet:

Tabelle I

Vergleich von Carbonyl-diharnstoff und Carbonyl-disulfamid

Formel	$OC(NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$	$OC(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$
Zersetzung bei	231°	144-147°
H_2O-lsl. bei	90° mäßig	60° gut
Reaktion der H_2O-Lösung	neutral	sauer
löslich in organ. Stoffen	--	in CH_3OH, THF mäßig löslich
Mono-K-Salz	unsicher	neutral H_2O-lsl.
Di-K-	--	Monohydrat, H_2O-lsl. alkalische Reakt.
Di-Ag-	unsicher	schwer H_2O-lsl.
Ba-Salz	unsicher	Monohydrat, nur heiß H_2O-lsl.
$Co(NH_3)_6^{3+}$	--	Trihydrat, in heißem H_2O unlöslich
30 proz. KOH	K-Cyanurat $(KN\text{-}CO)_3$	Amidosulfat $H_2N\text{-}SO_3K$
2 n HCl siedend heiß	soll kaum angreifen	CO_2 + $(H_2N)_2SO_2$ + $H_2N\text{-}SO_3H$
Farbreaktion mit Cu^{2+}/Lauge	violett	tief violett

Tabelle II

Vergleich von Sulfuryl-diharnstoff, Sulfuryl-disulfamid und Biuret-monosulfonsäure-amid

Formel	$O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$	$O_2S(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$	$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$
Zersetzung bei	160°	--	$143\text{-}145^\circ$
H_2O-löslich bei	80° gut	20° gut	50° mäßig gut
Reaktion der H_2O-Lösung	sauer	sauer	sauer
Löslich in organ. Stoffen	--	in CH_3OH, C_2H_5OH Äther löslich	--
NH_4^+-Salz	beständig, Di-NH_4-Salz	Monohydrat beständig	Mono-NH_4-Salz, wasserfrei, beständig
Mono-K-	H_2O-schwerlsl.	--	H_2O-leicht lsl.
Di-K-	Monohydrat, H_2O-lsl. alkalische Reakt.	H_2O-löslich neutrale Reakt.	--
Mono-Ag-	--	--	H_2O-schwerlsl., bei 70° mäßig gut lsl. disproportioniert in siedend heißer Lösg.

Tabelle II (Fortsetzung)

Formel	$O_2S(NH-CO-NH_2)_2$	$O_2S(NH-SO_2-NH_2)_2$	$H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$
Di-Ag-Salz	H_2O-schwerlsl.	H_2O-schwerlsl.	H_2O-schwerlsl., auch in der Siedehitze
Ba-	Dihydrat, nur in heißem H_2O lsl.	Dihydrat, in kaltem H_2O lsl.	Monohydrat, nur in heißem H_2O lsl.
$Co(NH_3)_6^+$-	--	Trihydrat, nur in heißem H_2O lsl.	Tetrahydrat, nur in heißem H_2O lsl.
30% KOH	Di-K-Cyclo-Sulfuryl-biuret	Trisulfimid $(O_2S-NK)_3$	Di-K-Cyclo-Sulfuryl-biuret
2 n HCl siedend heiß	$SO_4H_2 + OC(NH_2)_2$	$SO_4H_2 + O_2S(NH_2)_2$	$H_2N-SO_3H + HN(CO-NH_2)_2$
Farbreaktion mit Cu^{2+}/Lauge	stahlblau	stahlblau	blauviolett

Mit Biuret-monosulfonsäure-amid ist eine neue 7-gliedrige Verbindung in der Reihe Sulfuryl-disulfamid und Carbonyl-diharnstoff gewonnen. Das noch fehlende Glied dieser Reihe wäre das dem $OC(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ isomere $H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$. Diese gemischten Amide der Kohlen- und Schwefelsäure ähneln in ihrem Verhalten weitgehend Sulfamid und Harnstoff. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle I und II zusammengestellt.

Die Darstellung erfolgt mit Ausnahme von Biuret-monosulfonsäure-amid (II) aus Säurechloriden und Säureamiden, jedoch bei Verwendung eines Lösungsmittels. So entsteht Carbonyl-diharnstoff aus Harnstoff und Phosgen in Toluol bei $\sim 100^\circ$ (16,17). Sulfuryl-disulfamid erhält man nicht aus Sulfamid selbst, sondern aus einer kalten Suspension von Na-Sulfamid in CH_3CN und Sulfurylchlorid (15). Sulfamid hingegen reagiert mit O_2SCl_2 in CH_3CN erst in der Siedehitze (19) unter Bildung von Tetrasulfimid $(HN\text{-}SO_2)_4$. Carbonyl-disulfamid entsteht aus Phosgen und Sulfamid in CH_3CN bei $\sim 20^\circ$ nahezu quantitativ, während Sulfuryl-diharnstoff nur zu $\sim 30\%$ aus O_2SCl_2 und Harnstoff in CH_3CN entsteht (12). II erhält man durch Addition von $OC(NH_2)_2$ an Sulfuryl-diisocyanat und nachfolgende Hydrolyse.

Der Säurecharakter der Verbindungen hängt davon ab, wie die Imido-Gruppen von der stark Elektronen saugenden SO_2-Gruppe beeinflußt werden. Sulfuryl-disulfamid ist eine starke zweiwertige Säure, Carbonyl-diharnstoff besitzt keine SO_2-Gruppe und daher keine sauren Eigenschaften. Im Biuret-monosulfonsäure-amid ist nur 1 Imido-Gruppe einer SO_2-Gruppe benachbart; es ist eine starke einwertige Säure. Carbonyl-disulfamid und Sulfuryl-diharnstoff enthalten je ein stark acides H-Atom; die Mono-K-Salze reagieren neutral. Der zweite Imido-Wasserstoff ist etwa von der Stärke der Kohlensäure. Dennoch bilden sie beständige Di-K-Salze.

Bemerkenswert ist die Einwirkung heißer KOH auf die fünf Verbindungen. Während in der Kälte keine nennenswerte Reaktion eintritt, entwickeln alle mit siedender KOH kräftig NH_3. Aber nur bei vier findet an den endständigen NH_2-Gruppen unter NH_3-Abspaltung Ringschluß ein. Carbonyl-disulfamid erleidet völlige Hydrolyse, wobei 2 Mol Amidosulfat neben K_2CO_3 entstehen. Triuret, Sulfuryl-diharnstoff, Biuret-monosulfonsäure-amid und Sulfuryl-disulfamid gehen in die entsprechenden cyclischen Imide über, nämlich Cyanursäure, Cyclo-Sulfuryl-biuret und K-Trisulfimid. Während Triuret nur 0,5 n Lauge erfordert (21), benötigt man bei Sulfuryl-disulfamid (22) 25 proz. KOH, bei Sulfuryl-diharnstoff und Biuret-monosulfonsäure-amid zur Erzielung maximaler Ausbeute sogar 50 proz. Lauge.

Bis auf Triuret zerfallen alle Säuren in siedender wäßriger oder 2 n salzsaurer Lösung sehr rasch, wobei die mittelständige CO- bzw. SO_2-Gruppe Kohlen- bzw. Schwefelsäure liefert. Die Hydrolyse verläuft meist nicht einheitlich, doch lassen sich bevorzugte Richtungen erkennen. Triuret soll unter diesen Bedingungen nicht angegriffen werden (23,24). Die saure Hydrolyse von Sulfuryl-disulfamid (22,25) verläuft in siedender wäßriger Lösung bevorzugt nach

$$O_2S(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow O_2S(NH_2)_2 + 2\ H_2N\text{-}SO_3H$$

also ähnlich dem Carbonyl-disulfamid, das in heißer 2 n HCl u.a. Sulfamidsäure und Harnstoff liefert (12):

$$OC(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow OC(NH_2)_2 + 2\ H_2N\text{-}SO_3H$$

Biuret-monosulfonsäure-amid zerfällt bevorzugt in Amidosulfonsäure und Biuret:

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3H + HN(CO\text{-}NH_2)_2$$

Tabelle III

Vergleich von Sulfuryl-dibiuret, Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid und Sulfuryl-bis-harnstoff-monosulfonsäure-amid

Formel	$O_2S\langle^{NH-CO-NH-CO-NH_2}_{NH-CO-NH-CO-NH_2}$	$O_2S\langle^{NH-CO-NH-SO_2-NH_2}_{NH-CO-NH-CO-NH_2}$	$O_2S\langle^{NH-CO-NH-SO_2-NH_2}_{NH-CO-NH-SO_2-NH_2}$
Zersetzung bei	178-180°	142-143°	145-148°
H_2O-Löslichkeit	sehr gering	schwerlöslich	schwerlöslich
Reaktion der H_2O-Suspension	sauer	sauer	sauer
Löslichkeit in organ. Medien	--	--	--
Mono-K-Salz	Monohydrat, nur in heißem H_2O lsl.	--	--
Di-K-Dihydrat	leichtlsl. in H_2O alkalische Reakt.	leichtlsl. in H_2O neutrale Reakt.	leichtlsl. in H_2O neutrale Reakt.
Tetra-K-Salz	--	--	Tetrahydrat, in H_2O leichtlsl. stark alkalische Reakt.

Tabelle III (Fortsetzung)

Formel	$O_2S\langle^{NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2}_{NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2}$	$O_2S\langle^{NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2}_{NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2}$	$O_2S\langle^{NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2}_{NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2}$
Ag-Salz	Di-Ag-Salz, in heißem H_2O unlöslich	Tri-Ag-Salz, in heißem H_2O unlöslich	Tetra-Ag-Salz, Dihydrat, in heißem H_2O unlöslich
Ba-	Dihydrat, in heißem H_2O unlöslich	Dekahydrat, in heißem H_2O schwerlöslich	Pentahydrat, in heißem H_2O löslich
$Co(NH_3)_6^{+3}$-	Tetrahydrat, nur in heißem H_2O löslich	Hexahydrat, nur in heißem H_2O löslich	Dihydrat, in heißem H_2O unlöslich
30% KOH	Di-K-Cyclo-Sulfuryl-biuret (45% Ausb.)	Di-K-Cyclo-Sulfuryl-biuret (30% Ausb.)	Di-K-Cyclo-Sulfuryl-biuret (20% Ausb.)
2 n HCl siedend	SO_4H_2 + $HN(CO\text{-}NH_2)_2$	$H_2N\text{-}SO_3H$, $O_2S(NH_2)_2$, SO_4H_2	$H_2N\text{-}SO_3H$, $O_2S(NH_2)_2$ SO_4H_2
Farbreaktion mit Cu^{2+}/Lauge	blauviolett	blauviolett	blauviolett

Mit Sulfuryl-dibiuret (I), Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid (III) und dem von SIEGELIN (20) dargestellten Sulfuryl-bis-harnstoff-monosulfonsäure-amid (IV) ist es gelungen, 11-gliedrige Ketten aus der Reihe der gemischten Amide der Kohlen- und Schwefelsäure zu gewinnen. Sie zeigen ähnliche, doch gesetzmäßig abgestufte Eigenschaften, deren wichtigste in Tabelle III zusammengestellt sind.

Die Darstellung erfolgt durch Addition von Sulfamid bzw. Harnstoff an $O_2S(NCO)_2$ in kaltem CH_3CN. I und IV lassen sich aus $O_2S(NCO)_2$ und Harnstoff bzw. Sulfamid im Verhältnis 1:2 bei 20° gewinnen; III wird in einer 2-Stufen-Reaktion durch Anlagerung von Sulfamid an $O_2S(NCO)$ im Verhältnis 1:1 in -40° kaltem CH_3CN, dann von Harnstoff ebenfalls im Verhältnis 1:1 bei 20° erhalten.

Der saure Charakter der Verbindungen hängt von der Zahl und der Stellung der SO_2-Gruppen ab. In I sind 2 NH-Gruppen einer SO_2-Gruppe benachbart; es liegt eine zweiwertige Säure vor, die ein stark und ein schwach acides H-Atom besitzt. III enthält zwei SO_2-Gruppen, die mit insgesamt drei NH-Gruppen verknüpft sind; es handelt sich um eine dreiwertige Säure, wobei zwei H-Atome stark sauer sind, das dritte nur sehr schwach sauer ist. Die drei SO_2-Gruppen von IV sind an 4 NH-Gruppen gebunden, weshalb sich vier acide H-Atome durch Metall ersetzen lassen! Zwei H-Atome sind stark, eines schwach sauer; das vierte dürfte nur bei sehr hohem pH-Wert völlig abdissoziieren.

Von den neutralen K-Salzen bildet I ein in kaltem Wasser schwerlösliches Mono-K-Salz, III ein gut lösliches und IV ein sehr gut lösliches Di-K-Salz-Dihydrat. I liefert ein alkalisch reagierendes Di-K-Salz, IV ein stark alkalisch reagierendes Tetra-K-Salz. Auch mit überschüssiger KOH bildet III in wässriger Lösung kein Tri-K-Salz.

Interessant ist wieder die Reaktion mit heißer 30 proz. KOH. In der Kälte erfolgt keine bemerkenswerte Reaktion, doch entwickeln alle drei Verbindungen mit siedender Lauge kräftig NH_3. Unter Kettenverkürzung tritt vermutlich über Sulfuryl-diharnstoff $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ Ringschluß unter NH_3-Austritt ein. Die Ausbeuten an Cyclo-Sulfuryl-biuret belaufen sich bei I auf 45%, bei III auf 30% und bei IV auf 20%. Diese Abnahme der Ringausbeute mit steigender Zahl an SO_2-Gruppen dürfte auf eine zunehmende Abspaltung der endständigen SO_2-Gruppen als Sulfamid zurückzuführen sein.

Der Zerfall in siedender wäßriger Lösung oder heißer 2 n HCl verläuft bei allen drei Verbindungen nicht einheitlich. Bei I läßt sich als Hauptrichtung die Hydrolyse in Biuret und Schwefelsäure gemäß

$$O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow SO_4H_2 + 2\ HN(CO\text{-}NH_2)_2$$

annehmen, während bei III und IV vor allem $H_2N\text{-}SO_3H$ und $O_2S(NH_2)_2$ entstehen.

Versuchsteil

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe:

Acetonitril wird 4 h über P_4O_{10} am Rückfluß zum Sieden erhitzt und 2-3 mal über P_4O_{10} destilliert, bis es sich nicht mehr verfärbt. Anschließend wird zur Entfernung von P_4O_{10}-Spuren über K_2CO_3 destilliert, das bei 200° getrocknet war. Ausbeute: 70-75%.

Methanol wurde mit 15 g Mg-Spänen/l versetzt und vom gebildeten $Mg(OCH_3)_2$ abdestilliert. Ausbeute: ~ 80%

Äthanol: Handelsübliches, mit 1% Phenol vergälltes 96 proz. C_2H_5OH wurde 6-8 h über CaO am Rückfluß gekocht und dann abdestilliert, wobei Vor- und Nachlauf verworfen wurden. Ausbeute: ~ 80%.

Isopropanol wird 6 h über CaO unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann destilliert. Ausbeute: 80-85%.

Äther wird über Na-Draht getrocknet, dann destilliert.

Dioxan wird zweimal über Ätznatron, dann über Na unter Rückfluß erhitzt, schließlich destilliert.

Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$ wurde nach MEUWSEN und OERTEL (35) aus O_2SCl_2, gelöst in CH_2Cl_2 und flüssigem NH_3 dargestellt:

In einem 6-Liter-Dreihalskolben werden aus einer Stahlflasche 3 l flüssiges NH_3 mittels festem CO_2/Aceton bei -70° kondensiert. Unter kräftigem Rühren läßt man nun im Laufe von 12 h nacheinander Lösungen von 270 g (2 Mol) O_2SCl_2 in 850 ml CH_2Cl_2, dann von 540 g (4 Mol) O_2SCl_2 in 1100 ml CH_2Cl_2 langsam zutropfen. Die Reaktionstemperatur soll -70° nicht überschreiten. Nach beendigter O_2SCl_2-Zugabe rührt man noch 10 min weiter, läßt überschüssiges NH_3 über Nacht abdunsten und verdampft CH_2Cl_2 im Vakuum. Das dem Reaktionsgut oft hartnäckig anhaftende NH_3 wird durch 48-stündiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator über konz. SO_4H_2 entfernt.

Der farblose Rückstand wird zerkleinert, darauf im Soxhlet 8 h erschöpfend mit Methylacetat behandelt. Nach weitgehendem Abdestillieren des Esters kristallisiert beim Erkalten aus der verbleibenden Lösung Sulfamid in großen derben Kristallen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylacetat werden 390 g (53%) Sulfamid erhalten. Schmp. 91,5°.

143,1; 127,5 mg Sbst.: 344,7; 306,4 mg $BaSO_4$
113,9; 109,8;mg Sbst.: 23,70; 22,75 ml 0,1 n HCl

$O_2S(NH_2)_2$	Ber. S 33,3	N 29,2
(96)	Gef. 33,1; 33,0	29,1; 29,0

Harnstoff der Fa. E. Merck, Darmstadt, wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: ~80%.

103,6; 108,2 mg Sbst.: 34,35; 36,05 ml 0,1 n HCl

$OC(NH_2)_2$	Ber. N 46,7
(60)	Gef. 46,4; 46,6

Darstellung von AgOCN

In eine Lösung von 240 g (1,4 Mol) $AgNO_3$ in 500 ml Wasser wird eine Lösung von 120 g (1,5 Mol) KOCN in 300 ml Wasser unter Rühren eingetropft. Das farblose, schwerlösliche AgOCN wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und gut abgepreßt. Anhaftendes Wasser wird erst über $CaCl_2$, dann durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} bei 0,1 Torr entfernt. Ausbeute: 203 g (97%).

Gewinnung von ClCN (36)

Im 2 l-Dreihalskolben wird zu einer Lösung von 260 g (4 Mol) KCN in 400 ml Wasser eine Lösung von 290 g (1 Mol) $ZnSO_4,7H_2O$ in 400 ml Wasser gegeben. Nun wird mit einer G1-Fritte rasch Cl_2 bei kräftigem Rühren in die Suspension geleitet (8-10 Blasen/sec). Nach 1-2 h entweicht kräftig ClCN aus dem Gemisch. Durch Kühlung mit Leitungswasser wird Erwärmung über 20° vermieden. ClCN wird mit $CaCl_2$ getrocknet und in einem auf -25° gekühlten Vierhalskolben kondensiert. Sobald die Hälfte des Chlors eingeleitet ist, wird der Cl_2-Strom stündlich um 2-3 Blasen/sec verringert. Nach etwa 5 h ist die Reaktion beendet; restliches ClCN wird mit N_2 übergetrieben. Ausbeute: 240 g (98%).

ClCN ist ein farbloses, zu Tränen reizendes, giftiges Gas; es wird bei 13° flüssig, bei -5° fest.

Darstellung von $OCNS_2O_5Cl$ und $C_2O_3N_2Cl_2S$ (10)

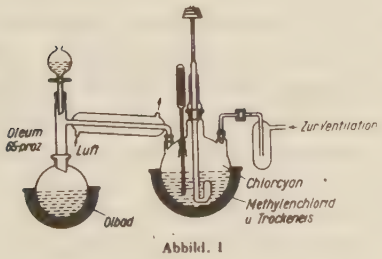
Man destilliert in 240 g (4 Mol) flüssiges ClCN erst bei etwa -5° langsam SO_3 (2-3 Tropfen/sec) aus 65 proz. Oleum unter stetigem Rühren ein. Die exotherme Reaktion

zwischen ClCN und SO_3 verläuft rasch, jedoch nicht heftig. Mit fortschreitender Umsetzung senkt man die Temperatur im Reaktionsgefäß durch verstärkte Außenkühlung auf etwa -15°. Schon kurz nach Beginn der SO_3-Zufuhr beginnt eine ständig sich vermehrende Kristallisation. Man führt SO_3 solange zu, bis keine Temperaturdifferenz zwischen Kühlbad und Reaktionsmischung mehr vorhanden ist. Das Reaktionsende ist im allgemeinen erreicht, wenn aus 720 g 65 proz. Oleum etwa 425 g (5,33 Mol) SO_3 abdestilliert sind und eine Ölbadtemperatur von 200° erreicht ist. Anwesenheit von überschüssigem SO_3 im Reaktionsgemisch ist durch Zugabe von 5 ml ClCN auszuschließen. Im Kolben liegt nun ein Gemenge aus farblosem, flüssigem $OCN\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Cl$ und kristallinem $O(CCl)_2N_2SO_2$ vor, die nach

$$2\ SO_3 + ClCN \longrightarrow OCN\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Cl$$

$$SO_3 + 2\ ClCN \longrightarrow O(CCl)_2N_2SO_2$$

entstanden und zur nächsten Umsetzung im Vierhalskolben verbleiben (Abb. 1)



Abbild. 1

$\underline{OCN\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Cl}$, Pyroschwefelsäure-chlorid-carbonyl-amid ist farblos, flüssig und von stechendem Geruch. Es spaltet beim längeren Erhitzen auf 150-160° SO_3 unter Bildung von $OCN\text{-}SO_2\text{-}Cl$ ab. Sdp. 67-68°/12 Torr; Schmp. -32°.

$\underline{O(CCl)_2N_2SO_2}$, 3,5-Dichlor-1,4,2,6-sulfon-oxdiazin bildet farblose Nadeln vom Schmp. 150°; es zerfällt beim Erhitzen in ClCN und $OCN\text{-}SO_2\text{-}Cl$.

Darstellung von $OCN-SO_2-Cl$

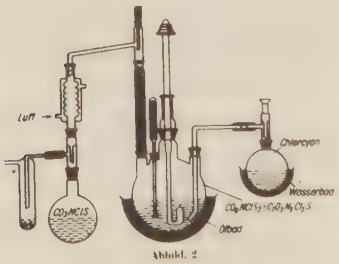
Um nur $OCN-SO_2-Cl$ zu erhalten, erhitzt man das vorher aus 240 g ClCN und 425 g SO_3 erhaltene Reaktionsgemisch unter Rühren allmählich auf 120-130°. Den Oleumkolben ersetzt man vorher durch einen anderen, aus dem man flüssiges ClCN verdampft. Das ClCN wird mittels Einleitungsrohr über den erhitzten Sumpf geleitet. Das Gasableitungsrohr ist ebenfalls durch eine 40 cm lange Kolonne ersetzt worden (Abb.2) Zunächst leitet man wenig ClCN ein:

$$OCN-S_2O_5Cl + O(CCl)_2N_2SO_2Cl \longrightarrow 3\ OCN-SO_2Cl$$

Bald beginnt $OCN-SO_2Cl$ bei 100-105° abzudestillieren. Nach 30 min Erhitzen auf 125° (im Sumpf) steigert man die ClCN-Zufuhr und die Badtemperatur langsam, sodaß nach

$$OCN-S_2O_5Cl + ClCN \longrightarrow 2\ OCN-SO_2Cl$$

gebildetes $OCN-SO_2Cl$ bei 100-110° flott überdestilliert.



Abbild. 2

Im Laufe von 2 h führt man dem Gemisch 135 g (110 ml) ClCN gasförmig zu und erhält ein noch überschüssiges ClCN enthaltendes Destillat. Beim Fraktionieren unter Rückgewinnung des ClCN durch Ausfrieren mittels tiefgekühlter Kältefalle gewinnt man 650 g (4.6 Mol) reines $OCN-SO_2Cl$ (87%, bezogen auf eingesetztes SO_3).

$OCN-SO_2-Cl$, N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid ist eine

farblose, erstickend riechende, heftig mit Wasser reagierende Flüssigkeit, die sich auch mit organischen Solventien mischt; Sdp. 107°.

Darstellung von $O_2S(NCO)_2$ (13)

140 g (1 Mol) OCN-SO_2Cl werden mit 160 g (1 Mol) gut getrocknetem AgOCN unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß im Ölbad auf 150-160° erhitzt. Nach 45 h wird unterbrochen und das Reaktionsgut im Ölpumpenvakuum in zwei mit Methanol/Trockeneis gekühlte Fallen sublimiert. Dies erfordert bei einer Badtemperatur von 150-160° und 2-5 Torr etwa 3 h. Die vor allem in der ersten Kühlfalle befindlichen kleinen Nadeln enthalten noch ~7% Chlor. Rohausbeute 113 g. Sie werden erneut mit 30 g AgOCN weitere 40 h unter Rückfluß erhitzt und in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Man wiederholt mit weiteren 30 g AgOCN und rektifiziert unter Normaldruck, wobei 96 g (65%) $O_2S(NCO)_2$ erhalten werden.

$O_2S(NCO)_2$ ist eine farblose, heftig mit Wasser reagierende Flüssigkeit vom Sdp. 139°; Schmp. -5°.

Zur Analyse wurde die Einwaage in einem mit Glasschliff versehenen Röhrchen gemacht und mit überschüssigem Methanol bei -50° im geschlossenen Gefäß umgesetzt. Anschließend wurde Methanol verdampft und im zurückbleibenden Methyl-sulfon-urethan (28) wie üblich S und N bestimmt.

154,3; 172,9 mg Sbst.: 241,7; 274,3 mg $BaSO_4$
141,1; 162,5 mg Sbst.: 18,65; 21,70 ml 0,1 n HCl

$O_2S(NCO)_2$	Ber. N 18,9	S 21,6	
(148)	Gef.	18,5; 18,7	21,5; 21,8

Kalium-Imido-disulfamid, $KN(SO_2\text{-}NH_2)_2$ erhält man nach JOSEPH (29), indem man in eine Lösung von 28,8 g (0,3 Mol) Sulfamid in 300 ml 0,5 n KOH solange einen kräftigen Wasserdampfstrom einleitet, bis kein NH_3 mehr entweicht:

$$2\ O_2S(NH_2)_2 + KOH \longrightarrow KN(SO_2\text{-}NH_2)_2 + NH_3$$

Die wäßrige Lösung wird bei 12 Torr und 25-30° bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und mit absol. Alkohol versetzt. Das Ganze wird kurz zum Sieden erhitzt, die farblosen Kristalle abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 28,5 g (89%).

Freies Imido-disulfamid, $HN(SO_2\text{-}NH_2)_2$ gewinnt man nach LEIDERER (19) durch Umsetzung von 21,3 g (0,1 Mol) $KN(SO_2\text{-}NH_2)_2$ mit 36,4 g (1,0 Mol) HCl, gelöst in 200 ml absol. Methanol. Man schüttelt das Gemisch 4 h auf der Maschine und filtriert dann vom entstandenen KCl (7,5 g) ab. Methanol und überschüssige HCl werden bei 13 Torr und 20° abdestilliert; das zurückbleibende rohe freie Imido-disulfamid wird aus einem Gemisch von 200 ml $H_3C\text{-}CN$ und 150 ml Benzol umkristallisiert und fällt so in sehr schönen, farblosen Nadeln an. Schmp. 158°.
Ausbeute: 16,1 g (92%).

Analysenmethoden

Alle C,H-Bestimmungen wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zankl bzw. im Institut für Anorganische Chemie von Frl. Kleeberger durch Verbrennung ausgeführt.

Schwefel wurde nach Zerstörung der S-N-Verbindungen mit NO_2H und mehrmaligem Abrauchen mit konz. HCl in großer Verdünnung als $BaSO_4$ gefällt (30).

Die N-Bestimmungen wurden nach Aufschluß mit konz. SO_4H_2 und Selenreaktionsgemisch nach WIENINGER (31) - 500 Teile Na_2SO_4, 8 Teile $CuSO_4$ und 8 Teile Se - in der KJELDAHL-Apparatur vollzogen.

NH_4^+ wurde nach JANDER-FRESENIUS (32) durch die Formoltitration bestimmt.

Chlorid wurde als AgCl in salpetersaurer Lösung gefällt und ausgewogen.

Kobalt wurde nach Abrauchen mit konz. SO_4H_2 als Anthranilat (33) gefällt und ausgewogen.

Kalium wurde nach Abrauchen mit konz. SO_4H_2 im Pt-Tiegel als K_2SO_4 ausgewogen.

Silber wurde mit 0,1 n NH_4SCN gegen Fe^{3+} als Indikator titriert.

Nachweis von Sulfamid (34): Es wird aus wäßriger Lösung durch ein Gemisch von 3 g Äthylendiamin (70%) und 12 g Formaldehyd (30%) bei 40-50° als farbloses Homopentamethylen-tetramin-sulfon gefällt.

Kristallwasser-Gehalt wurde aus dem Gewichtsverlust der in der Trockenpistole über P_4O_{10} aufbewahrten Substanz ermittelt. Druck, Temperatur und Zeit sind an der betreffenden Stelle jeweils gesondert angegeben.

Sulfuryl-dibiuret, $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$

Im 500 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer und Tropftrichter ausgerüstet ist, werden 3,3 g (55 mMol) Harnstoff mit 200 ml trockenem CH_3CN übergossen. Tropftrichter und Kolbenansatz tragen P_4O_{10}-Röhren; der Kolben wird mit Leitungswasser gekühlt.

Die Suspension wird 15 min gerührt, damit eine an $OC(NH_2)_2$ kalt gesättigte Lösung vorliegt. Dann werden 4,0 g (27 mMol) $O_2S(NCO)_2$, gelöst in 30 ml trockenem CH_3CN sehr langsam zugetropft (1 Tropfen in 5-10 sec). Lange Eintropfzeit (2 h), sowie relativ große CH_3CN-Menge sind erforderlich, damit stets genügend viel gelöster Harnstoff vorhanden ist; andernfalls könnte sich das zunächst entstehende Zwischenprodukt $H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NCO$ zum Teil an $O_2S(NCO)_2$ addieren.

Ist etwa 1/4 der $O_2S(NCO)_2$-Lösung zugefügt, beginnt sich feinkristallines $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ abzuscheiden. Nach beendeter $O_2S(NCO)_2$-Zugabe wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, scharf abgesaugt und mit CH_3CN, endlich Äther gewaschen und im Wasserstrahlvakuum über Kieselgel getrocknet. Rohausbeute: 7,0 g.

Das Rohprodukt zeigt etwas zu niedrigen N-Gehalt (29,8 statt 31,3), eignet sich aber zur Darstellung von Derivaten. Zur Reinigung werden

a) 2,0 g Rohprodukt in 90 ml Wasser und 10 ml 2 n NaOH gelöst, auf 50° erwärmt und mit 20 ml 2 n HCl versetzt. Nach Abkühlen auf 20° wird abgesaugt, mit Alkohol, dann Äther gewaschen. Ausbeute: 1,8 g (87%).

215,6; 195,3 mg Sbst.: 184,6; 168,3 mg $BaSO_4$
101,4; 103,1 mg Sbst.: 22,15; 22,60 ml 0,1 n HCl
4,130 mg Sbst.: 2,063 mg CO_2; 1,298 mg H_2O

$O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$	Ber. S 11,9		N 31,3		
(268)	Gef.	11,8; 11,8		30,6; 30,7	
	Ber. C 17,9		H 3,0		
	Gef.	17,9		3,5	

b) 2,0 g (7,5 mMol) rohes $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ mit 0,42 g (7,5 mMol) KOH in 40 ml Wasser auf ~70° erhitzt und die klare Lösung über Nacht im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol, dann Äther. Das so erhaltene Mono-K-Salz wird in 50 ml Wasser bei ~70° gelöst und auf 50° abgekühlt. Man versetzt nun mit 10 ml 2 n HCl und kühlt sofort auf 0°. Das feinpulvrige $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ wird abgetrennt und mit CH_3OH, dann Äther gewaschen. Ausbeute: 1,5 g (72%).

97,7; 101,3 mg Sbst.: 21,65; 22,40 ml 0,1 n HCl

$O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$	Ber. N 31,3	
(268)	Gef.	31,0; 30,9

Titration mit Lauge:

Die Analysenprobe wird in 50 ml Wasser suspendiert und mit etwas weniger als der erforderlichen Menge 0,1 n NaOH auf einmal versetzt. Man erwärmt auf 40-50° unter Umschütteln bis Methylrot wieder sauren Bereich anzeigt. Dann wird auf 20° gekühlt und langsam zu Ende titriert.

117,9; 131,0 mg Sbst.: Ber. 4,40; 4,95 ml 0,1 n NaOH
Gef. 4,40; 4,90 ml 0,1 n NaOH

Das feinpulvrige, farblose Sulfuryl-dibiuret schmilzt bei 178-180° unter Zersetzung und ist nicht hygroskopisch. Obwohl in kaltem Wasser nur wenig löslich (40 mg/100 ml), ist es stark sauer; 1 H^+ läßt sich gegen

Methylrot titrieren. Siedendes Wasser bewirkt, wie CO_2-Entwicklung und Sulfatbildung anzeigen, weitgehende Verseifung.

In Alkohol und Acetonitril ist die Verbindung noch schwerer löslich als in Wasser; in den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien ist sie unlöslich.

Ba-Sulfuryl-dibiuret $Ba\left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right].2H_2O$

2,0 g (7,5 mMol) reines $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ werden mit 0,8 g (20 mMol) NaOH in 50 ml CO_2-freiem Wasser gelöst. Man erhitzt auf 60-70° und tropft unter Rühren und CO_2-Ausschluß 2,1 g (8,5 mMol) $BaCl_2.2H_2O$, gelöst in 50 ml CO_2-freiem Wasser zu. Man saugt noch heiß ab, wäscht sofort mit CO_2-freiem Wasser, dann Alkohol und Äther.
Ausbeute: 2,8 g (85%).

126,6; 135,4 mg Sbst.: 65,7; 70,0 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
121,0; 116,9 mg Sbst.: 16,40; 15,90 ml 0,1 n HCl
405,9; 405,9 mg Sbst.: 217,3; 218,1 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)
612,3; 533,2 mg Sbst.: 47,2; 42,7 mg Gewichtsverlust

$Ba\ O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\ .2H_2O$ (439)

Ber. S 7,3 N 19,1
Gef. 7,1; 7,1 19,0; 19,1
Ber. Ba 31,2 H_2O 8,2
Gef. 31,5; 31,6 7,7; 8,0

Die wasserfreie Verbindung läßt sich bei 140°, 0,1 Torr nach 48 h gewinnen. Sie löst sich klar in kalter 2 n HCl, nach kurzer Zeit fällt freies Sulfuryl-dibiuret aus.

Das Dihydrat ist feinkristallin, schwerlöslich in kaltem und heißem Wasser. In kalter 2 n HCl löst es sich klar; nach kurzer Zeit scheidet sich freies Sulfuryl-dibiuret aus. Auch kalte 2 n Essigsäure löst, doch fällt die freie Säure nicht aus. Es liegt hier vermutlich ein wasserlösliches saures Ba-Salz vor.

Di-Ag-Sulfuryl-dibiuret $O_2S(NAg\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$

2,68 g (10 mMol) $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$, das aus umkristallisiertem Mono-K-Salz mittels 2 n NO_3H gewonnen wurde, werden in 50 ml Wasser und 20 ml 1 n NaOH gelöst. Die Flüssigkeit wird unter Rühren in 4,0 g (23 mMol) $AgNO_3$, gelöst in 50 ml Wasser, getropft. Der feinkristalline Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 4,7 g (98%)

150,9; 181,6 mg Sbst.: 6,10; 7,40 ml 0,1 n NH_4SCN
130,9; 159,6 mg Sbst.: 16,35; 20,05 ml 0,1 n HCl

$O_2S(NAg\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$	Ber.	Ag 44,7	N 17,4	
(482)	Gef.	43,7; 44,0	17,6;	17,5

Das Ag-Salz ist lichtempfindlich. In kaltem und heißem Wasser ist es schwerlöslich, unlöslich in den üblichen organischen Solventien. Klar löst es sich in kalter 2 n NO_3H und 2 n NH_3/H_2O.

Mono-K-Sulfuryl-dibiuret $KH\left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right].H_2O$

a) 2,68 g (10 mMol) $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ werden in 40 ml Wasser und 10 ml 1 n KOH unter Erwärmen auf 80° gelöst. Man läßt über Nacht im Kühlschrank, saugt dann die glänzenden blättchenförmigen Kristalle ab und kristallisiert aus 30 ml Wasser um. Ausbeute: 2,0 g (62%).

146,9; 151,1 mg Sbst.:111,0; 107,6 mg $BaSO_4$
127,0; 117,8 mg Sbst.: 23,10; 21,45 ml 0,1 n HCl
200,0; 206,1 mg Sbst.: 53,6; 53,7 mg K_2SO_4

$KH\left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right].H_2O$ (324) Ber. S 9,9 N 25,9
Gef. 10,4; 9,8 25,5; 25,5
Ber. K 12,0
Gef. 12,0; 11,7

b) 5,0 g (18,7 mMol) $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ werden mit 2,0 g (20 mMol) K-Acetat in 80 ml Wasser auf 80° erhitzt. Man läßt über Nacht im Kühlschrank, saugt ab und kristallisiert aus Wasser um. Die Kristalle werden mit Alkohol, dann Äther gewaschen und lufttrocken analysiert. Ausbeute: 3,6 g (60%).

180,5; 157,1 mg Sbst.: 127,3; 114,3 mg $BaSO_4$
99,4; 106,2 mg Sbst.: 18,05; 19,30 ml 0,1 n HCl

$KH\left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right].H_2O$ Ber. S 9,9 N 25,9
Gef. 10,0; 9,7 25,4; 25,5

Das Mono-K-Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem gut löslich. Die wäßrige Lösung besitzt einen pH-Wert ~6. In heißer Lösung läßt sich auch nach etwa 10 min Sieden kein Sulfat nachweisen.

Di-K-Sulfuryl-dibiuret, $O_2S(NK\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2.2H_2O$

3,0 g (9,4 mMol) $KH\left[O_2S(\bar{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right].H_2O$ werden mit 1,0 g (18 mMol) KOH, gelöst in 40 ml Wasser auf ~70° erwärmt und nötigenfalls filtriert. Man fällt unter Rühren das feinpulvrige Salz mit 150 ml Methanol und läßt zur Erhöhung der Ausbeute im Kühlschrank stehen. Ausbeute: 3,0 g (84%).

233,3; 227,2 mg Sbst.: 137,7; 138,0 mg $BaSO_4$
106,5; 107,6 mg Sbst.: 16,80; 17,10 ml 0,1 n HCl
137,3; 253,7 mg Sbst.: 62,0; 113,8 mg K_2SO_4

$O_2S(NK\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2.2H_2O$	Ber. S 8,4	N 22,1
(380)	Gef. 8,1; 8,3	22,1; 22,3
	Ber. K 20,5	
	Gef. 20,3; 20,1	

Das Dihydrat wurde durch thermische Behandlung bei 110° und 0,1 Torr nach 48 h nicht befriedigend entwässert. Es löst sich gut in kaltem und heißem Wasser mit deutlich alkalischer Reaktion.

Schwer löslich ist es in Alkohol, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien.

Di-NH_4-Sulfuryl-dibiuret, $O_2S\left[N(NH_4)\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\right]_2.2H_2O$

2,0 g (7,5 mMol) $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ werden in überschüssigem 2 n NH_3/H_2O unter Erwärmen auf ~80° gelöst. Man läßt einige Stunden im Kühlschrank stehen, trennt die glänzenden Kristalle und verfährt wie sonst.
Ausbeute: 1,8 g (71%).

178,9; 202,5 mg Sbst.: 131,6; 141,6 mg $BaSO_4$
128,4; 97,3 mg Sbst.: 30,65; 23,30 ml 0,1 n HCl
103,5; 113,6 mg Sbst.: 6,10; 6,45 ml 0,1 n NaOH

$O_2S\left[N(NH_4)\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\right]_2.2H_2O$ (338)

Ber. S 9,5 N 33,2
Gef. 10,1; 9,6 33,4; 33,5
Ber. NH_4 10,7
Gef. 10,6; 10,2

Das Di-NH_4-Salz ist in kaltem Wasser mäßig schwer, in heißem gut löslich und zeigt schwach alkalische Reaktion. Beim Kochen der wäßrigen Lösung entweicht wenig NH_3, wobei der pH-Wert etwas abnimmt, doch läßt sich auch nach 10 min Sieden kein SO_4^{2-} nachweisen.

Luteo-Sulfuryl-dibiuret-chlorid,

$Co(NH_3)_6\left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right]Cl.4H_2O$

2,0 g (7,5 mMol) $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ werden in 30 ml 2 n NH_3/H_2O zum Sieden erhitzt und mit 2,0 g (12,7 mMol) $Co(NH_3)_6Cl_3$, gelöst in 20 ml Wasser, versetzt. Man kocht auf und kühlt dann auf 0°. Nach dem Filtrieren kristallisiert man ohne zu trocknen aus Wasser um. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich orange rote Blättchen ab, die mit wenig Eiswasser, dann Alkohol und Äther gewaschen, im nicht evakuierten Exsiccator über Kieselgel getrocknet werden. Ausbeute: 3,5 g (88%).

176,2; 177,9 mg Sbst.: 77,8; 83,1 mg $BaSO_4$
107,3; 121,8 mg Sbst.: 24,30; 27,50 ml 0,1 n HCl
268,8; 309,0 mg Sbst.: 164,0; 190,8 mg Co-Anthranilat

422,6; 375,2 mg Sbst.: 109,9; 99,7 mg AgCl
209,3; 634,1 mg Sbst.: 27,6; 84,9 mg Gewichtsverlust

$Co(NH_3)_6\left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right]Cl.4H_2O$ Ber. N 31,5
(534,5) Gef. 31,7; 31,6
Ber. S 6,0
Gef. 6,1; 6,4
Ber. Co 11,1 Cl 6,7 H_2O 13,5
Gef. 10,9; 11,0 6,3; 6,5 13,3; 13,4

Die wasserfreie Verbindung wird bei 120°/0,1 Torr nach 48 h gewonnen. Sie ist rotbraun gefärbt und löst sich klar in kalter 2 n Essigsäure, ohne daß SO_4^{2-} nachzuweisen ist.

110,4; 106,2 mg Sbst.: 28,60; 27,40 ml 0,1 n HCl

$Co(NH_3)_6\left[O_2S(\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2\right]Cl$ Ber. N 36,4
Gef. 36,2; 36,1

Das Tetrahydrat löst sich schwer in kaltem, gut in heißem Wasser. Löslich ist es in kalten 2 n Mineralsäuren, aus denen sich bald freies Sulfuryl-dibiuret ausscheidet. Die mit kalter verd. Essigsäure erhaltene Lösung bleibt klar. In organischen Solventien ist es unlöslich.

Biuret-monosulfonsäure-amid, $H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$

Ein 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Rührer und P_4O_{10}-Trockenröhren, wird zum Ausschluß von Feuchtigkeit mit trockenem N_2 durchspült.

Nun wird in strömendem N_2 eine Lösung von 5,0 g (34 mMol) $O_2S(NCO)_2$ in 100 ml trockenem CH_3CN eingegossen, mit 20 ml Solvens nachgespült und mit Methanol/Trockeneis auf -40° gekühlt.

Sodann fügt man portionsweise 2,0 g (33 mMol) $OC(NH_2)_2$ unter leichtem Rühren zu. Man verfährt so, daß man das feine Pulver auf einen Trichter mit langem Ansatzrohr bringt und durch Auf- und Abbewegen eines entsprechend dünnen Glasstabes $OC(NH_2)_2$ zur $O_2S(NCO)_2$-Lösung fügt, ohne daß dieser an der Kolbenwandung anhaftet. Nachgespült wird mit 20 ml CH_3CN

Während dieser Operation wird mit N_2 so durchgespült, daß er am Kolbenansatz austritt und über dem Trichter einen praktisch feuchtigkeitsfreien Gasraum bildet.

Nach 20 min ist der Harnstoff vollständig in Lösung gegangen. Man fügt nun mit einer 1 ml-Pipette 0,7 ml (39 mMol) H_2O tropfenweise zu, entfernt das Kühlbad und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Dabei scheidet sich $H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$ als feinkristalliner Niederschlag ab. Man rührt noch 30 min bei 20°, kühlt dann auf -10° und saugt über eine G3-Fritte ab. Gewaschen wird mit eiskaltem CH_3CN, dann Äther. Man trocknet im Vakuum über P_4O_{10}. Rohausbeute: 5,3 g.

Zur Reinigung kristallisiert man 1 g aus 50 ml Wasser um, dessen Temperatur wegen eintretender Hydrolyse 50° nicht überschreiten darf. Nach Filtrieren und Abkühlen auf 0° werden die flockigen Kristalle, die sich nur langsam absaugen lassen, mit Alkohol, dann Äther gewaschen und

im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 0,9 g (80%).

136,6; 125,7 mg Sbst.: 174,9; 156,0 mg $BaSO_4$
101,4; 103,4 mg Sbst.: 22,10; 22,70 ml 0,1 n HCl
4,130 mg Sbst.: 2,063 mg CO_2; 1,298 mg H_2O

$H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$: Ber. S 17,6 N 30,8
(182) Gef. 17,6; 17,1 30,5; 30,7
Ber. C 13,3 H 3,3
Gef. 13,6 3,5

Biuret-monosulfonsäure-amid schmilzt unter Zersetzung bei 143-145°; bei Raumtemperatur ist die nicht hygroskopische Verbindung beständig. In kaltem Wasser ist es schwer (~0,5 g/100 ml bei 20°), in warmem besser löslich und zeigt hierbei stark saure Reaktion. Die Löslichkeit in 2 n Mineralsäuren und verd. Essigsäure ist gering; gut lösen 2 n Laugen. Die kalte wäßrige Lösung ist beständig; aus siedend heißer Lösung fällt Ba^{2+} sofort $BaSO_4$. Daneben entweicht CO_2.

In Alkohol und Acetonitril ist es sehr schwer, in Pyridin besser löslich. THF, Dimethylformamid, Eisessig und chlorierte Kohlenwasserstoffe lösen nicht.

Titration mit Lauge:

Die Einwaage wird in 50 ml Wasser suspendiert, mit etwas weniger als der berechneten Menge 0,1 n NaOH versetzt und auf 40-50° erwärmt. Sobald Phenolphthalein wieder sauren Bereich anzeigt, wird auf 20° gekühlt und langsam zu Ende titriert.

124,0; 136,7 mg Sbst.: 6,85; 7,55 ml 0,1 n NaOH
Ber.: 6,80; 7,50 ml 0,1 n NaOH

Ba-Biuret-monosulfonsäure-amid,

$Ba(H_2N\text{-}SO_2\text{-}\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2.H_2O$

3,6 g (20 mMol) $H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$ werden in 30 ml Wasser suspendiert und mit 1 n NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert. Die 80-90° heiße Lösung wird mit 5,0 g (20,5 mMol) $BaCl_2.2H_2O$, gelöst in 20 ml Wasser von 80° versetzt und auf 0° gekühlt. Man wäscht mit wenig Eiswasser und kristallisiert aus 50 ml Wasser um. Das erhaltene Monohydrat wird mit Eiswasser, dann Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken analysiert.
Ausbeute: 4,2 g (81%).

149,4; 132,4 mg Sbst.: 131,6; 115,7 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
160,5; 116,2 mg Sbst.: 24,70; 18,00 ml 0,1 n HCl
171,9; 209,8 mg Sbst.: 78,5; 96,0 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)
402,6; 738,7 mg Sbst.: 12,6; 24,2 mg Gewichtsverlust

$Ba(H_2N\text{-}SO_2\text{-}\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2.H_2O$ (517) Ber. S 12,4
Gef. 12,1; 12,0

Ber. N 21,7 Ba 26,6 H_2O 3,5
Gef. 21,7; 21,6 26,9; 26,9 3,1; 3,3

Die wasserfreie Verbindung wurde bei 140° und 0,1 Torr nach 48 h erhalten.

181,6; 167,3 mg Sbst.: 165,1; 153,3 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
131,5; 122,7 mg Sbst.: 20,75; 19,45 ml 0,1 n HCl
231,7; 256,2 mg Sbst.: 108,3; 120,1 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)

$Ba(H_2N\text{-}SO_2\text{-}\overline{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2$ (499) Ber. S 12,8 N 22,4
Gef. 12,5; 12,6 22,1; 22,2
Ber. Ba 27,5
Gef. 27,5; 27,6

Das feinkristalline Monohydrat ist schwerlöslich in kaltem und mit neutraler Reaktion gut löslich in heißem Wasser. Die Lösung ist beständig; es fällt kein $BaSO_4$.

Von kalter 2 n HCl wird es klar gelöst; nach kurzer Zeit scheidet sich bei nicht zu verdünnten Lösungen freies $H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$ aus.

Mono-Ag-Biuret-monosulfonsäure-amid,

$H_2N-SO_2-NAg-CO-NH-CO-NH_2$

4,0 g (22 mMol) $H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$ werden in 40 ml kaltem Wasser suspendiert, mit 1 n NaOH neutralisiert (Indikator: Phenolphthalein) und die Lösung auf 50° erwärmt. Beim Zugießen von 3,8 g (22,4 mMol) $AgNO_3$, gelöst in 20 ml Wasser von 50° scheidet sich ein Teil des Ag-Salzes in amorphen Flocken ab. Rasches Abkühlen auf 0° verstärkt die Fällung, die nun feinkristallin wird. Es wird filtriert, gut mit Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zur Reinigung wird in 2 n NH_3/H_2O gelöst und unter Rühren mit 2 n NO_3H versetzt, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Das anfallende Ag-Salz ist analysenrein. Ausbeute: 5,6 g (88%).

158,8; 168,3 mg Sbst.: 21,20; 22,85 ml 0,1 n HCl
144,1; 161,2 mg Sbst.: 4,95; 5,55 ml 0,1 n NH_4SCN

$H_2N-SO_2-NAg-CO-NH-CO-NH_2$	Ber. N 19,4	Ag 37,4
(289)	Gef. 18,7; 19,0	37,1; 37,2

Das Mono-Ag-Salz kristallisiert wasserfrei und ist nicht lichtempfindlich. Es ist schwerlöslich in kaltem, besser in 50-60° warmem Wasser. In siedender wäßriger

Lösung scheidet sich das Di-Ag-Salz aus, wobei die Lösung durch gebildetes Biuret-monosulfonsäure-amid und dessen Hydrolyseprodukte stark sauer reagiert:

$$2\ H_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 \longrightarrow H_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$$

In 2 n NO_3H sowie verd. NH_3/H_2O löst es sich klar; unlöslich ist es in allen organischen Agentien.

Di-Ag-Biuret-monosulfonsäure-amid, $H_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NH_2$

a) 4,0 g (22 mMol) $H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$ werden in 10 ml Wasser suspendiert und mit 44 ml kalter 1 n NaOH gelöst. Es wird zum Sieden erhitzt und eine heiße Lösung von 7,5 g (44 mMol) $AgNO_3$ in 50 ml Wasser zufließen lassen.

Nach kurzer Zeit fällt das gut absitzende Di-Ag-Salz aus. Man hält noch 10 min im Sieden, trennt ab und wäscht gut mit Wasser, dann Alkohol und Äther. Nach Trocknen im Vakuum über P_4O_{10} beträgt die Ausbeute 8,3 g (95%).

169,8; 175,3 mg Sbst.: 17,30; 17,70 ml 0,1 n HCl
148,7; 163,2 mg Sbst.: 7,40; 8,20 ml 0,1 n NH_4SCN

$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NH_2$	Ber. N 14,2	Ag 54,5
(396)	Gef. 14,3; 14,1	53,8; 54, 3

b) 2,0 g (7 mMol) $H_2N\text{-}SO_2\text{-}NAg\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$ werden mit einer Lösung von 1,7 g (10 mMol) $AgNO_3$ in 50 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Erst wird das Mono-Ag-Salz gelöst; sofort

darnach scheidet sich Di-Ag-Biuret-monosulfonsäure-amid aus. Die sauer reagierende Lösung wird mit 2 n NH_3/H_2O neutralisiert, wobei sich die Fällung verstärkt. Ausbeute: 2,6 g (94%).

152,7; 167,8 mg Sbst.: 15,30; 16,90 ml 0,1 n HCl
131,2; 152,2 mg Sbst.: 6,45; 7,55 ml 0,1 n NH_4SCN

$H_2N-SO_2-NAg-CO-NAg-CO-NH_2$ (396) Ber. N 14,2 Ag 54,5
Gef. 14,0 14,1 53,1; 53,6

Die schwach gelbliche, nicht lichtempfindliche Verbindung ist unlöslich in kaltem und heißem Wasser, sowie allen organischen Lösungsmitteln. Verd. NO_3H und 2 n NH_3/H_2O lösen glatt.

Luteo-Biuret-monosulfonsäure-amid,

$Co(NH_3)_6(H_2N-SO_2-\overline{N}-CO-NH-CO-NH_2)_3.4H_2O$

4,0 g (22 mMol) $H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$ werden in überschüssigem konz. NH_3/H_2O auf 70° erwärmt und mit 2,0 g (7,5 mMol) $Co(NH_3)_6Cl_3$, gelöst in 30 ml heißem Wasser versetzt. Im Kühlschrank kristallisieren über Nacht dichte kugelförmig angeordnete Nadeln aus. Man saugt ab und kristallisiert aus 50 ml Wasser um. Nach Waschen mit CH_3OH und Äther wird im nichtevakuierten Exsiccator über Kieselgel getrocknet. Ausbeute: 3,7 g (65%).

131,1; 157,3 mg Sbst.: 120,1; 145,3 mg $BaSO_4$
118,3; 102,5 mg Sbst.: 27,55; 23,70 ml 0,1 n HCl
302,4; 362,4 mg Sbst.: 119,7; 147,5 mg Co-Anthranilat
608,6; 593,2 mg Sbst.: 52,7; 53,4 mg Gewichtsverlust

$Co(NH_3)_6(H_2N\text{-}SO_2\text{-}\bar{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_3.4H_2O$ Ber. S 12,4
(776) Gef. 12,6;12,7
Ber. N 32,5 Co 7,6 H_2O 9,3
Gef. 32,6;32,4 7,0;7,2 8,7;9,0

Die orangefarbenen Nadeln nehmen beim Entwässern (130°/0,1 Torr) nach 48 h einen mehr rötlichen Ton an.

126,7; 143,5 mg Sbst.: 123,3; 137,4 mg $BaSO_4$
114,8; 111,6 mg Sbst.: 29,10; 28,20 ml 0,1 n HCl
323,3; 314,7 mg Sbst.: 149,1; 141,9 mg Co-Anthranilat

$Co(NH_3)_6(H_2N\text{-}SO_2\text{-}\bar{N}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_3$ Ber. S 13,6
(704) Gef. 13,4;13,2
Ber. N 35,8 Co 8,4
Gef. 35,5; 35,4 8,2;8,1

Das Tetrahydrat ist in kaltem Wasser schwer, in heißem gut löslich; ebenso wird es von kalten verd. Mineralsäuren gelöst, nicht aber von organischen Solventien.

K-Biuret-monosulfonsäure-amid, $H_2N\text{-}SO_2\text{-}NK\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$

4,0 g (22 mMol) $H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$ werden in 10 ml Wasser suspendiert und mit 1,5 g (27 mMol) KOH in 20 ml Wasser beim Erwärmen auf 70-80° in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 30 ml CH_3OH kristallisieren im Kühlschrank feine verfilzte Nadeln, die, wie üblich gewaschen, im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet werden. Ausbeute: 4,2 g (87%)

122,1; 126,8 mg Sbst.: 130,2; 135,8 mg $BaSO_4$
110,2; 101,2 mg Sbst.: 19,85; 18,20 ml 0,1 n HCl
228,7; 273,4 mg Sbst.: 87,6; 106,1 mg K_2SO_4

$H_2N-SO_2-NK-CO-NH-CO-NH_2$	Ber. S 14,5	N 25,4
(220)	Gef. 14,7;14,7	25,2;25,1
	Ber. K 17,4	
	Gef. 17,3;17,4	

Das K-Salz ist in kaltem Wasser mäßig, in heißem gut löslich. Die wäßrige Lösung reagiert auch nach 2-3 h Kochen neutral und wird von $BaCl_2$ nicht gefällt.

NH_4-Biuret-monosulfosäure-amid, $H_2N-SO_2-N(NH_4)-CO-NH-CO-NH_2$

4,0 g (22 mMol) $H_2N-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH_2$ werden in überschüssigem konz. NH_3/H_2O bei 60-70° gelöst. Die klare Lösung wird mit dem gleichen Volumen CH_3OH versetzt und über Nacht im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Die harten, gut ausgebildeten Nadeln, wie üblich gewaschen und getrocknet, wogen 4,0 g (90%).

169,0; 146,9 mg Sbst.: 196,2; 170,1 mg $BaSO_4$
116,8; 107,4 mg Sbst.: 29,25; 26,75 ml 0,1 n HCl
97,9; 106,6 mg Sbst.: 4,80; 5,15 ml 0,1 n NaOH

$H_2N-SO_2-N(NH_4)-CO-NH-CO-NH_2$	Ber. N 35,2	S 16,1
(199)	Gef. 35,0;34,9	16,0;15,9
	Ber. NH_4 9,0	
	Gef. 8,9;8,7	

Das nicht hygroskopische NH_4-Salz ist bei Raumtemperatur gut haltbar. Löslich ist es in kaltem und heißem Wasser, nicht aber in organischen Solventien.

Die praktisch neutral reagierende wäßrige Lösung ist auch in der Siedehitze recht beständig; nach 5 min Sieden läßt sich noch kein SO_4^{2-} nachweisen.

Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid,

$H_2N-CO-NH-CO-NH-SO_2-NH-CO-NH-SO_2-NH_2$

Ein 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer und P_4O_{10}-Röhren wird zur Vermeidung von Luftfeuchtigkeit mit N_2, der über P_4O_{10} getrocknet wurde, durchspült. Eine Lösung von 5,053 g (34,2 mMol) $O_2S(NCO)_2$ in 150 ml trockenem CH_3CN wurde nun durch Methanol/Trockeneis auf -40° gekühlt und 3,278 g (34,2 mMol) $O_2S(NH_2)_2$ portionsweise über einen langstieligen Trichter unter schwachem Rühren eingeführt.

Das Trichterrohr soll bis knapp über die CH_3CN-Lösung reichen, sodaß kein Sulfamid an der Kolbenwandung anhaftet. Während des gesamten Vorgangs wird mit trockenem N_2 durchspült; über dem Trichter bildet sich dann ein weitgehend feuchtigkeitsfreier Gasraum. Um eine möglichst stöchiometrisch erfolgende Addition des $O_2S(NH_2)_2$ an $O_2S(NCO)_2$ zu erreichen und so ein reineres Endprodukt zu gewinnen, wurden die Einwaagen auf der Analysenwaage gemacht. Nachgespült wurde mit 20 ml CH_3CN.

Man rührt bei -40°, bis sämtliches Sulfamid gelöst ist. Dann werden 2,051 g (34,2 mMol) Harnstoff in der für Sulfamid beschriebenen Weise eingebracht und das Kühlbad entfernt.

Beim Erwärmen auf Raumtemperatur scheidet sich langsam Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid ab. Die Suspension wird noch 1 h bei 20° gerührt, über eine G3-Fritte abgesaugt und mit CH_3CN, dann Äther gewaschen. Rohausbeute: 10,2 g.

Zur Reinigung wird in 40 ml 2 n NH_3/H_2O gelöst und unter Rühren mit 50 ml 2 n NO_3H gefällt. Man wiederholt Lösung und Fällung, wäscht schließlich einmal mit Eiswasser, dann gut mit CH_3OH, zuletzt mit Äther. Ausbeute: 6,5 g (62%).

127,1; 119,2 mg Sbst.: 191,5; 178,7 mg $BaSO_4$
116,1; 112,2 mg Sbst.: 22,60; 21,90 ml 0,1 n HCl
4,161 mg Sbst.: 1,805 mg CO_2; 0,875 mg H_2O

$H_2N-CO-NH-CO-NH-SO_2-NH-CO-NH-SO_2-NH_2$ Ber. S 21,0
(304) Gef. 20,7;20,6
Ber. N 27,6 C 11,8 H 2,6
Gef. 27,3;27,3 11,8 2,4

Titration mit Lauge:

Die Einwaage wird in 50 ml Wasser suspendiert, mit etwas weniger als der erforderlichen Menge 0,1 n NaOH versetzt und geschüttelt, bis Phenolphthalein wieder sauren Bereich anzeigt, Dann wird langsam zu Ende titriert.

116,0; 99,3 mg Sbst.: 7,50; 6,60 ml 0,1 n NaOH
Ber.: 7,65; 6,55 ml 0,1 n NaOH

Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid läßt im Mikriskop keine Kristallstruktur erkennen; es bildet farblose feine Klümpchen, die bei 142-143° unter Zersetzung schmelzen. Bei Raumtemperatur ist es beständig.
Trotz der geringen Löslichkeit in Wasser (~400 mg/100ml bei 20°) besitzt es stark sauren Charakter. Im Filtrat der wäßrigen Suspension läßt sich nach Tagen nur wenig Sulfat nachweisen. Die H_2O-Löslichkeit in der Hitze ist besser, doch greift hier rasch Hydrolyse durch. Bei Siedebeginn wird die Suspension klar; es ist völlige Zersetzung eingetreten, wobei CO_2 und reichlich Sulfat entstehen.

Sofort und SO_4^{2-}-frei wird es von kalten 2 n Laugen und NH_3/H_2O gelöst. Eine Lösung in 2 n NaOH färbt sich mit 1 Tropfen verd. $CuSO_4$-Lösung tief blauviolett.

In Alkohol ist es noch schwerer löslich als in Wasser, unlöslich ist es in den üblichen organ. Solventien.

Ba-Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid,

$Ba_3(H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}\overline{N}\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2.10H_2O$

Eine Suspension von 3,0 g (10 mMol) Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid in 30 ml Wasser wird mit 30 ml 1 n NaOH gelöst und bei 50° mit 4,0 g (16,4 mMol) $BaCl_2.2H_2O$, gelöst in 30 ml Wasser, unter Rühren gefällt. Der feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken analysiert. Ausbeute: 5,0 g (84%).

141,1; 135,7 mg Sbst.: 108,7; 103,8 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
139,4; 105,7 mg Sbst.: 14,00; 10,55 ml 0,1 n HCl
207,9; 187,4 mg Sbst.: 120,9; 108,7 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)
346,0; 518,2 mg Sbst.: 53,3; 79,3 mg Gewichtsverlust

$Ba_3(H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}\overline{N}\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2.10H_2O$
(1193)

Ber.	S 10,7	N 14,1	Ba 34,5	H_2O 15,1
Gef.	10,6;10,5	14,1;14,0	34,2;34,1	15,6; 15,3

Die wasserfreie Verbindung läßt sich bei 140° und 0,1 Torr nach 48 h erhalten:

129,8; 137,1 mg Sbst.: 115,2; 123,2 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
123,9; 115,2 mg Sbst.: 14,50; 13,45 ml 0,1 n HCl
216,3 mg Sbst.: 146,8 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)

$Ba_3(H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}\overline{N}\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$
(1013)

Ber.	S 12,6		
Gef.	12,2;12,3		
Ber.	N 16,6	Ba	40,5
Gef.	16,5;16,3		39,9

Das Dekahydrat ist schwerlöslich in kaltem und

heißem Wasser, unlöslich in allen org. Solventien.

Von kalten verd. Mineralsäuren wird es gelöst, wobei nach kurzer Zeit freies Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid ausfällt. Die Lösung in verd. Essigsäure bleibt klar; vermutlich liegt hier ein wasserlösliches saures Ba-Salz vor.

Ag-Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid,

$H_2N-CO-NH-CO-NAg-SO_2-NAg-CO-NAg-SO_2-NH_2$

Die 90° heißen Lösungen von 3,0 g (10 mMol) $H_2N-CO-NH-CO-NH-SO_2-NH-CO-NH-SO_2-NH_2$ in 30 ml 1 n NaOH und 20 ml Wasser und von 6,0 g (35 mMol) $AgNO_3$ in 30 ml H_2O werden vereinigt. Das in amorphen Flocken fallende Ag-Salz wird beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur feinkristallin. Es wird filtriert, mit Wasser, dann Alkohol, endlich Äther gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 5,9 g (95%).

189,4; 131,4 mg Sbst.: 9,00; 6,30 ml 0,1 n NH_4SCN
156,6; 164,0 mg Sbst.: 14,65; 15,20 ml 0,1 n HCl

$H_2N-CO-NH-CO-NAg-SO_2-NAg-CO-NAg-SO_2-NH_2$ (625)

Ber. Ag 51,8
Gef. 51,7;51,3
Ber. N 13,4
Gef. 13,1;13,0

Das Ag-Salz löst sich weder in kaltem noch heißem Wasser, wohl aber in kalter 2 n NO_3H und in 2 n NH_3/H_2O. Es ist weder lichtempfindlich noch schlagempfindlich.

Luteo-Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid,

$Co(NH_3)_6(H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}\overline{N}\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}NH_2).6H_2O$

3,0 g (10 mMol) $H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$ werden in 20 ml 2 n NH_3/H_2O gelöst und mit 3,0 g (11,3 mMol) $Co(NH_3)_6Cl_3$ in 40 ml Wasser vereinigt. Die anfallende Suspension amorpher Flocken wird zum Sieden erhitzt und die klare Lösung auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das Luteo-Salz kristallisiert dabei in feinen, büschelförmigen Nadeln von orangeroter Farbe, die mit Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen, im nicht evakuierten Exsiccator über Kieselgel getrocknet werden. Ausbeute: 4,4 g (77%).

176,0; 173,6 mg Sbst.: 148,0; 143,6 mg $BaSO_4$
166,3; 133,2 mg Sbst.: 35,30; 28,40 ml 0,1 n HCl
299,7; 254,8 mg Sbst.: 179,6; 150,7 mg Co-Anthranilat
716,1; 578,3 mg Sbst.: 135,6; 108,2 mg Gewichtsverlust

$Co(NH_3)_6(H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2).6H_2O$
(570)

Ber.	S 11,2	N 29,5	Co 10,4	H_2O 19,0
Gef.	11,6;11,4	29,7;29,8	10,7;10,5	18,9;18,7

Die wasserfreie Verbindung läßt sich bei 130°, 0,1 Torr nach 48 h gewinnen und ist tief braunrot gefärbt.

152,1; 146,7 mg Sbst.: 153,8;151,5 mg $BaSO_4$
112,7; 132,1 mg Sbst.: 29,20; 34,05 ml 0,1 n HCl
307,4 mg Sbst.: 226,4 mg Co-Anthranilat

$Co(NH_3)_6(H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}\overline{N}\text{-}CO\text{-}\overline{N}\text{-}SO_2\text{-}NH_2)$
(462)

Ber.	S 13,9	N 36,4	Co 12,8
Gef.:	13,9;14,2	36,2;36,1	13,1

Das Hexahydrat ist frisch gefällt in kaltem Wasser schwer, in heißem gut löslich. Werden aber die durch langsames Auskristallisieren erhaltenen Nadeln in Wasser zum Sieden erhitzt, gehen sie nur sehr langsam und unvollständig in Lösung.

Von heißen verd. Mineralsäuren werden sie sofort gelöst, doch entsteht hierbei SO_4^{2-}.

Di-K-Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid,

$H_2N-CO-NH-CO-NK-SO_2-NH-CO-NK-SO_2-NH_2$

Eine Suspension von 3,0g (10 mMol) Sulfuryl-biuret-harnstoff-mono-sulfonsäure-amid in 50 ml Wasser wird mit 1 n KOH gegen Phenolphthalein neutralisiert. Unter Rühren läßt man CH_3OH zutropfen bis sich feine amorphe Flocken abscheiden. Man unterbricht die CH_3OH-Zugabe und rührt 20-30 min, bis die Fällung kristallin wird. Dann wird mit insgesamt 300 ml CH_3OH der Niederschlag vervollständigt, mit CH_3OH/Wasser (6:1), dann reinem CH_3OH, zuletzt Äther gewaschen und lufttrocken analysiert. Ausbeute: 3,5 g (84%).

131,7; 134,6 mg Sbst.: 148,8; 151,0 mg $BaSO_4$
120,4; 127,7 mg Sbst.: 17,20; 18,50 ml 0,1 n HCl
318,6; 289,1 mg Sbst.: 132,2; 119,2 mg K_2SO_4
447,0; 612,5 mg Sbst.: 19,0; 25,4 mg Gewichtsverlust

$H_2N-CO-NH-CO-NK-SO_2-NH-CO-NK-SO_2-NH_2 . 2H_2O$
(416)

Ber.	S 15,4	N 20,2	K 18,8	$1H_2O$ 4,3
Gef.	15,6;15,4	20,0;20,3	18,6;18,5	4,3;4,3

Beim Erhitzen auf 100° wird bei 0,2 Torr nach 48 h 1 H_2O abgegeben.

100,1; 121,4; mg Sbst.: 15,25; 18,40 ml 0,1 n HCl
215,8; 236,3 mg Sbst.: 93,2; 101,1 mg K_2SO_4

$H_2N-CO-NH-CO-NK-SO_2-NH-CO-NK-SO_2-NH_2 \cdot 1H_2O$
(398)

Ber. N 21,1 K 19,6
Gef. 21,3;21,2 19,4;19,2

Entwässern über 100° führt zur Zersetzung. Das Dihydrat ist leichtlöslich in kaltem und heißem Wasser. Auch nach längerem Kochen (5-10 min) wird kein Sulfat gefunden. Die wäßrige Lösung reagiert auch darnach neutral. In Alkoholen ist es schwer, in den sonst gebräuchlichen organischen Solventien unlöslich.

Ein Tri-K-Salz läßt sich auch mit überschüssiger KOH aus wäßriger Lösung nicht gewinnen; es wird immer das Di-K-Salz erhalten.

Di-NH_4-Sulfuryl-biuret-harnstoff-mono-sulfonsäure-amid,

$H_2N-CO-NH-CO-N(NH_4)-SO_2-NH-CO-N(NH_4)-SO_2-NH_2 \cdot 2H_2O$

3,0 g (10 mMol) $H_2N-CO-NH-CO-NH-SO_2-NH-CO-NH-SO_2-NH_2$ werden in 30 ml 2 n NH_3/H_2O gelöst und mit 200 ml CH_3OH gefällt. Das erst ölig anfallende Salz wird nach 20 min, währenddessen die CH_3OH-zufuhr unterbrochen wird, kristallin. Man filtriert, wäscht mit CH_3OH, dann Äther und analysiert lufttrocken. Ausbeute: 3,0 g (80%).

141,6; 147,4 mg Sbst.: 177,4; 184,4 mg $BaSO_4$
115,7; 103,7 mg Sbst.: 24,85; 22,40 ml 0,1 n HCl
122,4; 106,4 mg Sbst.: 6,50; 5,70 ml 0,1 n NaOH

$H_2N-CO-NH-CO-N(NH_4)-SO_2-NH-CO-N(NH_4)-SO_2-NH_2.2H_2O$
(374)

Ber. S 17,1	N 29,9	NH_4 9,6
Gef.	17,2;17,2	30,1;30,2	9,6;9,7

In kaltem Wasser ist das NH_4-Salz leicht löslich und reagiert praktisch neutral. In siedender wäßriger Lösung wird NH_3 abgegeben, wobei der pH-Wert etwas abnimmt; jedoch läßt sich nach 5 min Sieden noch kein SO_4^{2-} nachweisen.

Die Löslichkeit in Alkohol ist gering, in den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien ist es unlöslich.

Hydrolyse von Sulfuryl-dibiuret, Biuret-monosulfonsäure-amid und Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid

Bei der chromatographischen Untersuchung wurde nach dem von LEHMANN und KEMPE (38) entwickelten Verfahren gearbeitet. Dabei wurde die eindimensionale aufsteigende Methode auf nicht vorbehandeltem Papier Nr. 2043 a von SCHLEICHER& SCHÜLL verwandt. Die Laufzeit der chromatogramme betrug bei Raumtemperatur etwa 16 h.

Da die R_f-Werte nicht immer reproduzierbar sind, wurde stets ein Testgemisch aufgetragen. In Klammern sind die auf den Chromatogrammen verwandten Abkürzungen angegeben:

Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$	(SA)
Imido-disulfamid, $HN(SO_2-NH_2)$	(ISA)
Amidoschwefelsäure, H_2N-SO_3H	(AS)
Schwefelsäure, SO_4H_2	(S)

Mit Ausnahme des Sulfamids liegen alle Verbindungen als NH_4-Salze vor. Sie werden als 0,25 m Lösung (bezogen auf S) mit der Blutmischpipette aufgetragen und zwar 2 µl (16 γ S).

Um eindeutige Ergebnisse zu erzielen, wurden in jedem Falle die Versuche in zwei verschiedenen Fließmitteln vorgenommen. Ihre Zusammensetzung, sowie die durchschnittlichen R_f-Werte wurden der Arbeit von STÜBINGER (22,25) entnommen.

Fließmittel I (Fl I):	Fließmittel II (Fl II):
68,5 Teile Dioxan	40 Teile Äthanol
31,4 Teile H_2O	30 Teile Isopropanol
0,1 Teil konz. NH_3/H_2O	29 Teile H_2O
	1 Teil konz. NH_3/H_2O

Substanz	Durchschnittliche R_f-Werte in	
	Fließmittel I	Fließmittel II
SA	0,86	0,59
ISA	0,69	0,46
AS	0,54	0,49
S	0,16	0,28

Entwicklung der Chromatogramme (Ch):

Die trockenen Chromatogramme werden 2 h nitrosen Gasen ($NaNO_2$ + halbkonz. SO_4H_2) ausgesetzt. Anschließend w werden mit dem Föhn die HNO_3-Dämpfe aus dem Papier vertrieben, mit 1 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung besprüht und erneut getrocknet. Der Pb^{2+}-Überschuß wird durch 15 min Baden des Chromatogramms in dest. H_2O beseitigt. Nach dem Trocknen wird mit alkalischer Na_2S-Lösung (2% Na_2S + 2% NaOH) besprüht, wobei die $PbSO_4$-Fällungen als schwarzbraune PbS-Flecken auf braungelbem Grund sichtbar werden. So lassen sich noch 4 γ S nachweisen.

Versuchsbeschreibung:

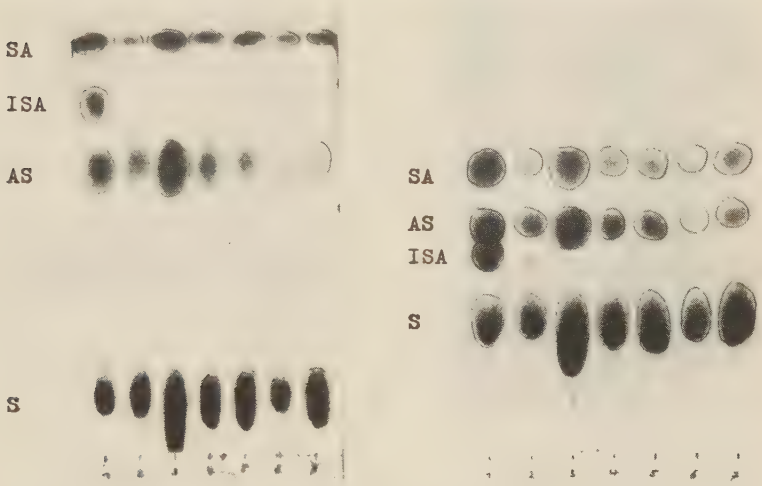
Mit Sulfuryl-dibiuret, Biuret-monosulfonsäure-amid und Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid wurden in H_2O oder 2 n HCl 0,1 m Lösungen hergestellt und nach einer Anheizzeit von 5-7 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Einstellen von gläsernen Siedestäbchen hält die Flüssigkeit im gleichmäßigen Sieden.

Der zeitliche Hydrolysenverlauf wird chromatographisch verfolgt, indem zu bestimmten Zeiten 20 ml Lösung entnommen und zur Unterbrechung der Spaltung in überschüssiges NH_3/H_2O gegeben werden. Dann wird im Wasserstrahlvakuum bei 30° zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1 bzw. 2 ml H_2O aufgenommen, filtriert und 2 μl aufgetragen.

Bei der Hydrolyse in 2 n HCl liegt im Rückstand viel NH_4Cl vor; man nimmt daher mit 2 ml H_2O auf. NH_4Cl verursacht Schwanzbildung der sonst gleichmäßigen PbS-Flecken; doch kann die ihn erzeugte Substanz identifiziert werden.

Deutung der Chromatogramme

Sulfuryl-dibiuret in siedender wäßriger Lösung



Ch 1 (Fl I) Ch 2 (Fl II)

Die Chromatogramme 1 und 2 zeigen den Fortgang des Zerfalls auf Bahn 2-7 nach 5, 10, 30, 60, 120 und 240 min. Bahn 1: Testgemisch.

Man erkennt zu Beginn des Siedens (Bahn 2) viel Sulfat, wenig Amidosulfat und Sulfamid. Mit fortschreitender Hydrolysedauer nimmt die $H_2N\text{-}SO_3H$-Konzentration langsam ab; sie liefert NH_4SO_4H, doch läßt sich nach 4 h (Bahn 7) noch $H_2N\text{-}SO_3H$ nachweisen.

Freies Sulfuryl-dibiuret zerfällt in wäßriger Lösung bei Siedetemperatur rasch in viel Schwefelsäure und Biuret, weniger Amidoschwefelsäure und sehr wenig Sulfamid.

Sulfuryl-dibiuret, gelöst in siedender 2 n HCl

Ch 3 (Fl I) Ch 4 (Fl II)

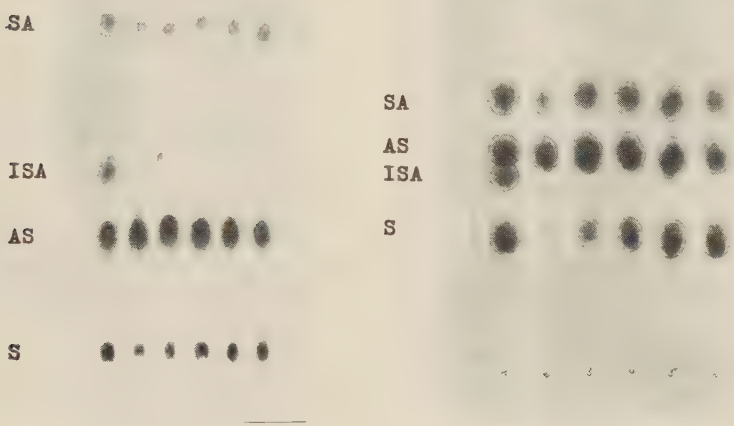
Die Chromatogramme zeigen den Fortgang der Spaltung auf Bahn 2-7 nach 5, 10, 30, 60, 120, 240 min.
Bahn 1: Testgemisch.

Man erkennt nach 5 min (Bahn 2) bereits eine hohe Sulfatmenge, die durch $H_2N\text{-}SO_3H$-Hydrolyse noch etwas zunimmt (Bahn 2-6). Nach 2 h (Bahn 6) ist Amidoschwefelsäure völlig zersetzt.

Die kleine Sulfamid-Konzentration bleibt während der gesamten Hydrolysedauer nahezu erhalten.

Die Hydrolyse in siedender 2 n HCl verläuft praktisch wie in siedendem Wasser. Die starke Schwanzbildung von Sulfat (S) in Fl I ist auf vorhandenes NH_4Cl zurückzuführen.

Biuret-monosulfonsäure-amid in siedender wäßriger Lösung



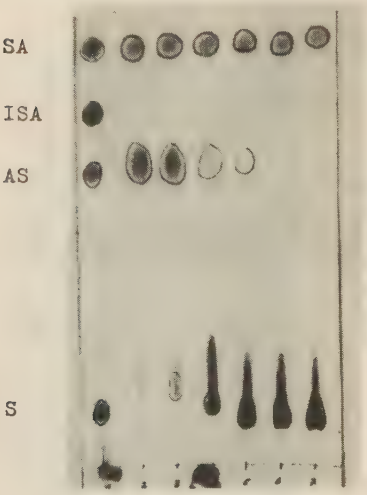
Ch 5 (Fl I) Ch 6 (Fl II)

Aufgetragen wurde auf Ch 5 und Ch 6 der Hydrolysenstand auf Bahn 2-6 nach 5, 10, 30, 60 und 120 min. Bahn 1: Testgemisch.

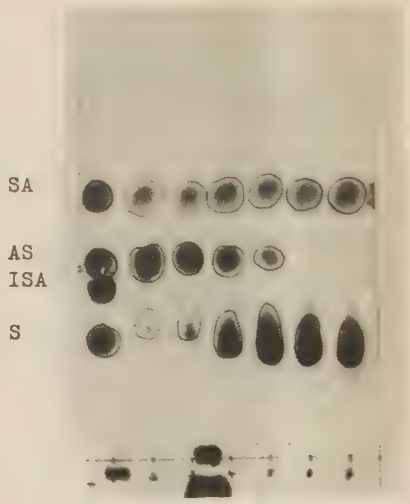
Gut zu sehen ist nach 5 min Sieden - vor allem auf Ch 6 - die starke Konzentration von Amidoschwefelsäure und wenig Sulfamid. Sulfat ist nur gering vorhanden, doch nimmt seine Konzentration durch den $H_2N\text{-}SO_3H$-Zerfall bis Bahn 6 ständig zu. Die Sulfamidmenge bleibt praktisch konstant.

In siedender wäßriger Lösung zerfällt Biuret-monosulfonsäure-amid nach 2 Richtungen: Der größere Teil liefert $H_2N\text{-}SO_3H$ und Biuret, zum geringeren entsteht $O_2S(NH_2)_2$.

Biuret-monosulfonsäure-amid, gelöst in siedender 2 n HCl



Ch 7 (Fl I)



Ch 8 (Fl II)

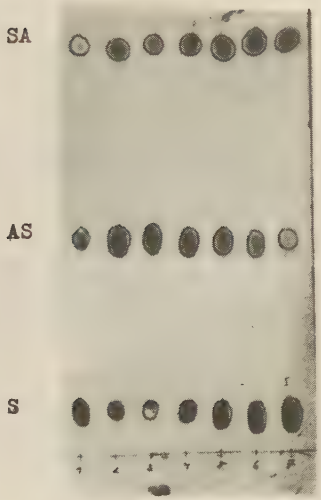
Ch 7 und Ch 8 zeigen auf Bahn 2-7 die Verseifung nach 5, 10, 30, 60, 120 und 240 min. Bahn 1: Testgemisch.

Man erkennt nach 5 min Sieden viel $H_2N\text{-}SO_3H$ und sehr wenig SO_4H_2. Die Sulfatkonzentration nimmt im gleichen Maße zu, wie die von $H_2N\text{-}SO_3H$ abnimmt: Ab Bahn 6 ist sie nicht mehr nachzuweisen.

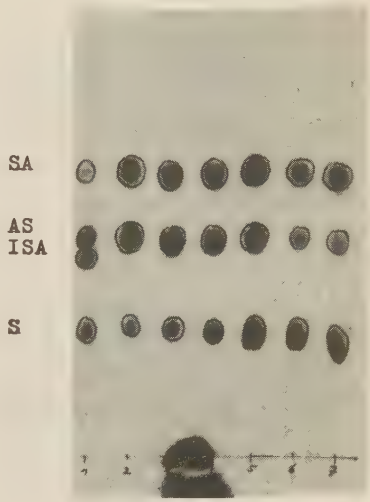
Der Sulfamidanteil ist gering und bleibt während der gesamten Hydrolysedauer praktisch konstant. Endstoffe sind nach 4 h Sulfamid und Sulfat.

In siedender 2 n HCl hydrolysiert Biuret-monosulfonsäure-amid wie in siedendem Wasser. Jedoch ist die entstandene Amidoschwefelsäure nach 2 h völlig zerfallen.

Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid in siedender wäßriger Lösung



Ch 9 (Fl I)



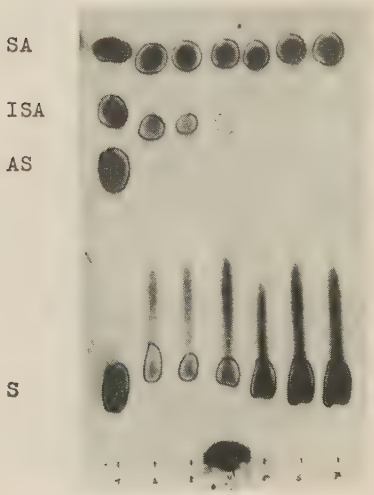
Ch 10 (Fl II)

Ch 9 und Ch 10 zeigen den Hydrolysenstand auf Bahn 2-7 nach 5, 10, 30, 60, 120 und 240 min. Bahn 1: Testgemisch.

Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid löst sich erst bei Siedebeginn und ist dann sofort zerfallen in viel $H_2N\text{-}SO_3H$ und $O_2S(NH_2)_2$ neben wenig Sulfat (Bahn 2). Zu erkennen ist die Abnahme des AS- und die Zunahme des S-Gehaltes (Bahn 2-7). Nach 4 h läßt sich noch immer etwas $H_2N\text{-}SO_3H$ nachweisen.

In siedender wäßriger Lösung liefert Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid praktisch gleiche Anteile von viel $H_2N\text{-}SO_3H$ und $O_2S(NH_2)_2$ neben wenig SO_4H_2. Die entstandene Amidoschwefelsäure hydrolysiert langsam zu Sulfat.

Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid, gelöst in siedender 2 n HCl



Ch 11 (Fl I)

Ch 12 (Fl II)

Ch 11 und Ch 12 zeigen den Hydrolysenstand auf Bahn 2-7 nach 5, 10, 30, 60, 120 und 240 min. Bahn 1: Testgemisch.

Auf Bahn 2 erkennt man zu Siedebeginn wenig Sulfat, dessen Konzentration durch den H_2N-SO_3H-Zerfall bis Bahn 6 zunimmt; der AS-Gehalt nimmt in gleichem Maße ab und ist nach 2 h (Bahn 6) null. Endstoffe sind Sulfamid und Sulfat.

Die starke Schwanzbildung bei Sulfat und der in Richtung von ISA größere R_f-Wert von AS in Fl I ist auf anwesendes NH_4Cl zurückzuführen.

Die Hydrolyse von Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid verläuft in siedender 2 n HCl praktisch wie in siedendem Wasser. Jedoch ist H_2N-SO_3H in 2 n HCl nach 2 h vollständig zu Sulfat zerfallen.

Nach diesen qualitativen Untersuchungen wird die prozentuale Verteilung der Hydrolyseprodukte auf zwei verschiedenen Wegen annähernd bestimmt.

a) Zeitlicher Verlauf der Sulfatwerte:

Die Hydrolyse der 0,1 m Lösungen in siedendem Wasser oder 2 n HCl wird nach 3-5 min Anheizen im 100 ml-Rundkolben unter Rückfluß vorgenommen. Dabei wird die Flüssigkeit durch eingestellte gläserne Siedestäbe im gleichmäßigen Sieden gehalten. Nach verschiedenen Zeiten werden gleiche Proben quantitativ in ein Becherglas überführt, auf 150 ml verdünnt und bei 30° unter starkem Rühren $BaSO_4$ gefällt.

In siedender 2 n ClH-Lösung ist Amidoschwefelsäure nach 2 h zu 98% zerfallen (19). Der Fehlbetrag zwischen eingesetztem Gesamt-S und nach 2 h gefundenem Sulfat-S kann dem Sulfamid-Anteil zugeordnet werden. Nach LEIDERER ist $O_2S(NH_2)_2$ in heißer 2 n ClH nach 2 h zu 2,7% in SO_4^{2-} überführt.

Da bei I, II und III in siedender wäßriger Lösung nach 4 h noch $H_2N\text{-}SO_3H$ nachzuweisen ist, wendet man zur Erfassung des Sulfamid-Gehaltes die Methylacetat-Extraktion an.

b) Methylacetat-Extraktion:

Je 20 mMol von I, II und II werden in 200 ml Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach 30 min schwach ammoniakalisch gemacht und bei 30° im Wasserstrahlvakuum auf 30 ml eingeengt. Es wird auf 0° abgekühlt und vom ausgeschiedenen Biuret abgetrennt. Biuret wurde aus Wasser umkristallisiert und lufttrocken analysiert.

Das Filtrat vom Biuret, welches noch $SO_4(NH_4)_2$, $H_2N\text{-}SO_3NH_4$ und $O_2S(NH_2)_2$ enthält, wird im Wasserstrahlvakuum bei 30° zur Trockne eingedampft und im Hydrolysekolben bei 20° und 0,1 Torr 48 h über P_4O_{10} getrocknet.

Das Trockengut wird möglichst vollständig in eine Extraktionshülse überführt und im Soxhlet mit 50 ml trockenem Methylacetat 3 h extrahiert. Dieser Auszug, der neben Sulfamid stets noch etwas Biuret enthält, wird vom Solvens befreit und der Gesamt-S bestimmt. Hieraus läßt sich der Sulfamid-Anteil errechnen.

Der Rückstand der Methylacetat-Extraktion wird in 150 ml Wasser gelöst. Nach Ansäuern mit 2 n HCl wird mit 0,1 m $BaCl_2$-Lösung unter starkem Rühren $BaSO_4$ bei Raumtemperatur gefällt und sofort auf einem A1-Tiegel gesammelt. Der gefundene Sulfat-Wert entspricht dem nach 30 min Erhitzen durch Hydrolyse gebildeten SO_4H_2-Anteil.

Das Filtrat der Sulfat-Fällung wird zweimal mit Nitrit/2 n HCk, sowie konz. HCl zur Trockne eingedampft. Nach Verdünnen auf 150 ml wird SO_4^{2-} wie üblich mit 0,1 m $BaCl_2$ gefällt. Es wird hieraus der nach 30 min Hydrolysedauer vorliegende $H_2N\text{-}SO_3H$-Gehalt berechnet.

Sulfuryl-dibiuret in siedender wäßriger Lösung

a) Methylacetat-Extraktion

Biuret: 2,3 g (48%); Schmp. 194° (14).

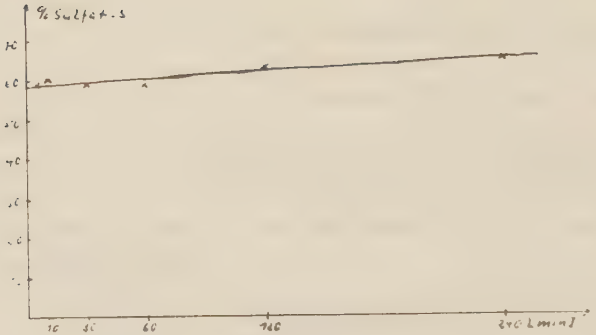
114,3 mg Sbst.: 28,10 ml 0,1 n HCl
4,797 mg Sbst.: 3,643 mg CO_2; 2,333 mg H_2O

$HN(CO\text{-}NH_2)_2.H_2O$	Ber. C 19,8	H 5,8	N 34,7
(121)	20,7	5,4	34,3

$O_2S(NH_2)_2$: 438 mg (1,88 mMol) $BaSO_4$ (9%)
SO_4H_2: 2,42 g (10,4 mMol) $BaSO_4$ (52%)
$H_2N\text{-}SO_3H$: 785 mg (3,37 mMol) $BaSO_4$ (17%)

b) Zeitlicher Verlauf der Sulfatwerte

Einwaage mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	Sulfat-S %
1139,1 (4,26)	5	582,6 (2,50)	59
1349,2 (5,03)	10	709,4 (3,04)	61
931,5 (3,47)	30	476,8 (2,05)	59
1060,7 (3,96)	60	538,2 (2,31)	59
1128,3 (4,21)	60	598,3 (2,57)	61
1076,9 (4,02)	120	579,9 (2,49)	62
1267,1 (4,72)	240	692,1 (2,97)	63
998,2 (3,73)	240	563,2 (2,42)	65



Die Kurve verläuft nahezu linear und beginnt praktisch bei 60% Sulfat-S. Dieser Anteil dürfte dem direkt aus Sulfuryl-dibiuret gebildeten Sulfat entsprechen.

Der lineare Kurvenverlauf zeigt weiterhin, daß nur wenig $H_2N\text{-}SO_3H$ vorliegt und in Gegenwart der übrigen Endstoffe (NH_4^+, Harnstoff und Biuret) auffällig langsamer zerfällt als in rein wäßriger Lösung.

Die Ergebnisse der Methylacetat-Extraktion und des zeitlichen Verlaufs der Sulfatwerte dürften annähernd ein Verhältnis von

$$HN(CO\text{-}NH_2)_2 : O_2S(NH_2)_2 : H_2N\text{-}SO_3H : SO_4H_2 \approx 60:15:25:60$$

ergeben. Die drei Primärreaktionen sind:

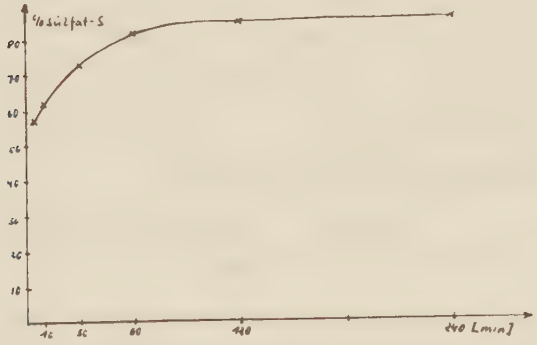
$$O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2)_2 \xrightarrow{H_2O} \begin{cases} SO_4H_2 + 2\ HN(CO\text{-}NH_2)_2 & (1) \\ H_2N\text{-}SO_3H + HN(CO\text{-}NH_2)_2 + CO_2 + OC(NH_2)_2 & (2) \\ O_2S(NH_2)_2 + 2\ OC(NH_2)_2 \quad 3\ 2\ CO_2 & (3) \end{cases}$$

Gleichung (1) dürfte zu 60%, (2) zu 25% und (3) zu 15% ablaufen.

Sulfuryl-dibiuret, gelöst in siedender 2 n HCl

Zeitlicher Verlauf der Sulfatwerte

Einwaage mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	Sulfat-S %
363,5 (1,36)	5	180,9 (0,78)	57
332,0 (1,29)	10	187,0 (0,80)	62
302,9 (1,13)	30	190,8 (0,82)	73
333,3 (1,24)	60	236,3 (1,01)	82
341,7 (1,28)	60	242,3 (1,04)	81
338,8 (1,27)	120	250,6 (1,07)	85
316,5 (1,18)	240	237,4 (1,02)	86
337,2 (1,26)	240	252,6 (1,08)	86



Die Kurve zeigt den für H_2N-SO_3H-Zerfall charakteristischen Verlauf. Die relativ geringe Neigung weist auf einen geringen Anteil an H_2N-SO_3H hin. Nach 5 min dürfte gebildetes H_2N-SO_3H zu 5-10% zu Sulfat zerfallen sein. Man kann also von den nach 5 min erhaltenen 57% Sulfat-S etwa 50% der aus Sulfuryl-dibiuret gebildeten SO_4H_2 zuordnen.

Der Sulfamidanteil beträgt nach 2 h 15%.

Das Verhältnis der Hydrolyseprodukte dürfte sich in siedender 2 n HCl etwas zugunsten von Amidoschwefelsäure verschieben und beträgt überschlagsmäßig

$$O_2S(NH_2)_2 : H_2N\text{-}SO_3H : SO_4H_2 \approx 50:35:15$$

Als Zerfallsgleichungen gelten diejenigen der siedenden wäßrigen Lösung.

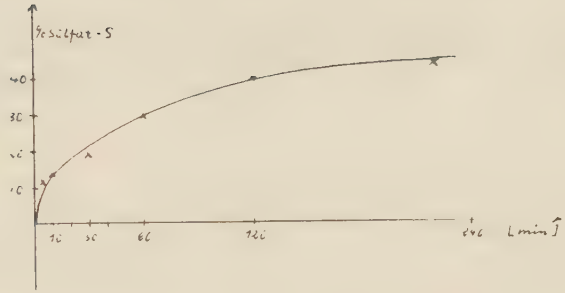
Biuret-monosulfonsäure-amid in siedender wäßriger Lösung

a) Methylacetat-Extraktion

Biuret: 1,3 g (55%); Schmp. 193-194°.
$O_2S(NH_2)_2$: 1,49 g (6,39 mMol) $BaSO_4$ (15%)
SO_4H_2: 702 mg (3,02 mMol) $BaSO_4$ (32%)
$H_2N\text{-}SO_3H$: 2,19 g (9,39 mMol) $BaSO_4$ (47%)

b) Zeitlicher Verlauf der Sulfatwerte

Einwaage mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	Sulfat-S %
247,6 (1,36)	5	37,5 (0,16)	12
219,1 (1,20)	10	37,9 (0,16)	13
165,8 (0,91)	30	41,0 (0,18)	19
311,6 (1,71)	60	118,0 (0,51)	30
192,7 (1,06)	60	72,2 (0,31)	29
283,0 (1,55)	120	143,9 (0,62)	40
374,1 (2,06)	240	206,6 (0,89)	43
216,8 (1,19)	240	116,7 (0,50)	42



Der parabolische Kurvenverlauf deutet auf vorzugsweisen Zerfall von Amidoschwefelsäure hin. Doch ist sie nach 2 h noch nicht völlig hydrolysiert.

Der Sulfamidanteil ergibt sich aus der Methylacetat-Extraktion zu etwa 35%. Die übrigen 65% Gesamt-S dürften auf gebildete $H_2N\text{-}SO_3H$ fallen; die nach 5 min Sieden erhaltenen 12% Sulfat-S lassen sich auf hydrolysierte Amidoschwefelsäure zurückführen.

Die hydrolytische Spaltung des Biuret-monosulfonsäure-amids verläuft demnach wohl in 2 Richtungen:

$$OC\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH_2 \\ \diagdown NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} H_2N\text{-}SO_3H + HN(CO\text{-}NH_2)_2 \qquad (1)$$

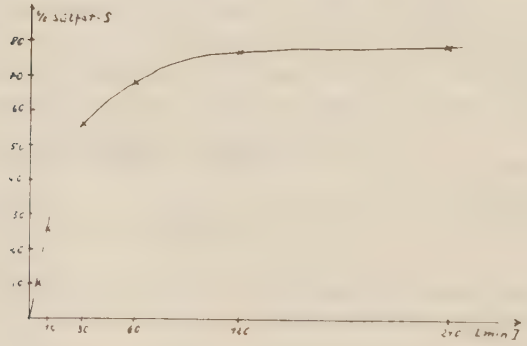
$$\xrightarrow{H_2O} O_2S(NH_2)_2 + OC(NH_2)_2 + CO_2 \qquad (2)$$

Gleichung (1) dürfte zu 65%, (2) zu 35% am Gesamtzerfall beteiligt sein.

Biuret-monosulfonsäure-amid, gelöst in siedender 2 n HCl

Zeitlicher Verlauf der Sulfatwerte

Einwaage mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	Sulfat-S %
289,3 (1,59)	5	39,0 (0,17)	11
226,1 (1,24)	10	75,6 (0,32)	26
215,1 (1,18)	30	154,3 (0,66)	56
243,2 (1,33)	60	211,9 (0,91)	68
221,7 (1,22)	60	194,1 (0,83)	68
349,8 (1,92)	120	343,7 (1,48)	77
272,7 (1,50)	240	274,2 (1,18)	79
253,2 (1,39)	240	252,8 (1,09)	78



Wiederum ist die Kurve typisch für den H_2N-SO_3H-Zerfall. Der steile Anstieg im Bereich kleiner Zeiten, welcher hohen H_2N-SO_3H-Gehalt anzeigt, endet asymptotisch bei 75-80% Sulfat-S. Etwa 25% des Gesamt-S können daher dem Sulfamid zugeschrieben werde.

Die nach 5 min Sieden gefundenen 11% Sulfat-S werden aus hydrolysierter H_2N-SO_3H gebildet.

Der Zerfall von Biuret-monosulfonsäure-amid in siedender 2 n HCl verläuft wohl ebenso wie in wäßriger Lösung, nur rascher.

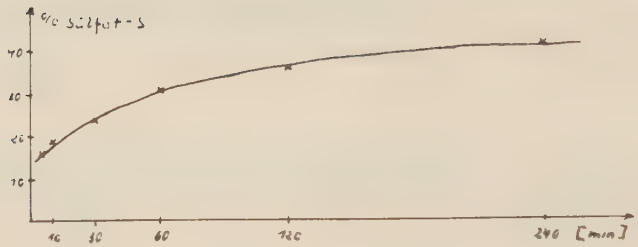
Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid in siedender wäßriger Lösung

a) Methylacetat-Extraktion

Biuret: 1,2 g (50%); Schmp. 192-194°
$O_2S(NH_2)_2$: 3,57 g (15,3 mMol) $BaSO_4$ (38%)
SO_4H_2: 2,35 g (10,1 mMol) $BaSO_4$ (25%)
H_2N-SO_3H: 3,91 g (16,8 mMol) $BaSO_4$ (42%)

b) Zeitlicher Verlauf der Sulfatwerte

Einwaage mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	Sulfat-S %
296,8 (0,98)	5	73,1 (0,31)	16
354,9 (1,17)	10	102,0 (0,44)	19
293,0 (0,96)	30	107,3 (0,46)	24
304,7 (1,00)	60	143,6 (0,62)	31
327,1 (1,08)	60	151,1 (0,65)	30
290,5 (0,96)	120	160,9 (0,69)	36
453,6 (1,49)	240	287,9 (1,24)	42
347,6 (1,14)	240	225,2 (0,97)	42



Die Extrapolation der Kurve gegen Null führt zu etwa 10% Sulfat-S. Dieser Anteil dürfte aus Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid direkt gebildeter SO_4H_2 entsprechen, sodaß von dem nach 5 min Sieden gebildeten Sulfat ~ 5% der Amidoschwefelsäure-Hydrolyse zukommen.

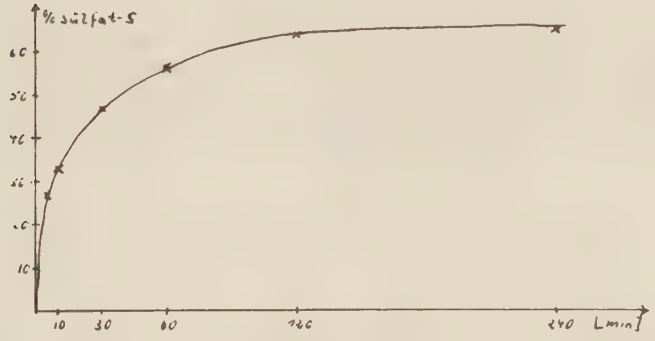
Der asymptotisch erreichte Grenzwert von ~ 40% Sulfat-S entspricht nicht der Summe aus SO_4H_2-S und H_2N-SO_3H-S, da diese nach 4 h noch nicht völlig gespalten ist.

Die durch die Methylacetat-Extraktion errechnete Sulfamidmenge von ~ 40%, sowie der SO_4H_2-Anteil mit etwa 10% läßt auf einen H_2N-SO_3H-Gehalt von ~ 50% schließen.

Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid, gelöst in siedender 2 n HCl

Zeitlicher Verlauf der Sulfatwerte

Einwaage mg (mMol)	Zeit min	$BaSO_4$ mg (mMol)	Sulfat-S %
361,9 (1,19)	5	151,0 (0,65)	27
325,7 (1,07)	10	163,2 (0,70)	33
397,8 (1,31)	30	285,1 (1,22)	47
308,0 (1,01)	60	269,7 (1,15)	57
327,2 (1,08)	60	278,0 (1,19)	55
374,6 (1,24)	120	369,2 (1,58)	64
298,5 (0,98)	240	296,5 (1,27)	65
318,9 (1,05)	240	313,6 (1,34)	64



Der Kurvenverlauf wird bestimmt durch die hydrolytische Spaltung gebildeter $H_2N\text{-}SO_3H$. Der asymptotische Grenzwert von etwa 60% Sulfat-S liefert als Sulfamid-Gehalt

den gleichen Wert wie in wäßriger Lösung, nämlich 40%.

Der hohe Sulfat-S-Wert von 27% nach 5 min Sieden ergibt sich als Summe der direkt aus Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid gebildeten SO_4H_2 und dem aus hydrolysierter $H_2N\text{-}SO_3H$ entstandenem Sulfat.

Die Hydrolyse von Biuret-monosulfonsäure-amid liefert direkt keine SO_4H_2. Hier wird nach 5 min Sieden ein Sulfat-Wert von 12% gefunden, der auf hydrolysierte $H_2N\text{-}SO_3H$ zurückzuführen ist. Legt man diesen Wert auch für die aus Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid gebildete $H_2N\text{-}SO_3H$ zugrunde, so dürften etwa 10% des Gesamt-S direkt als SO_4H_2 abgespalten werden. Es ergibt sich somit ein ungefährer Anteil von

$$HN(CO\text{-}NH_2)_2 : O_2S(NH_2)_2 : SO_4H_2 : H_2N\text{-}SO_3H \approx 60:40:10:50$$

In Berücksichtigung der beim Sulfuryl-dibiuret gemachten Erfahrungen dürften für Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid in siedender wäßriger wie 2 n salzsaurer Lösung vier Zerfallsrichtungen in Frage kommen, deren prozentualer Anteil für beide Systeme der gleiche ist.

Etwa 10% SO_4H_2, bezogen auf eingesetzten Gesamt-S, sowie 20% Biuret werden gemäß

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}SO_4H_2 + HN(CO\text{-}NH_2)_2 \\ + H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2\end{matrix} \qquad (1a)$$

abgespalten. Hieraus ergäbe sich ein prozentualer Anteil von 20% am Gesamtzerfall.

Das zu 20% nach (1a) entstehende Harnstoff-monosulfonsäure-amid (9) ist nicht beständig; es dürfte nach (1b) zu etwa 60-70% in Amidoschwefelsäure und zu 30-40% zu Sulfamid zerfallen:

$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{H_2O} H_2N\text{-}SO_3H + OC(NH_2)_2$$
$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{H_2O,\,H^+} O_2S(NH_2)_2 + NH_4^+ + CO_2 \qquad (1b)$$

Eine weitere Bildungsmöglichkeit für $H_2N\text{-}SO_3H$ kann in Analogie zum Sulfuryl-dibiuret angenommen werden:

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}H_2N\text{-}SO_3H + HN(CO\text{-}NH_2)_2 + \\ + O_2S(NH_2)_2 + CO_2\end{matrix} \qquad (2)$$

Gleichung (2) dürfte zu 40% stattfinden, wodurch die Bildung von insgesamt 60% Biuret erklärt würden.

In Analogie zum Sulfuryl-dibiuret kann noch eine weitere Spaltungsmöglichkeit angenommen werden, die zu etwa 10% Anteil haben dürfte:

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}2\ O_2S(NH_2)_2 + 2\ CO_2 + \\ + OC(NH_2)_2\end{matrix} \qquad (3)$$

Der geringe Umfang von (3) würde erklären, daß insgesamt weniger Sulfamid als Amidoschwefelsäure gefunden wird.

Der größere Anteil von $H_2N\text{-}SO_3H$ am Gesamtzerfall wird durch Annahme einer weiteren Zerfallsmöglichkeit offensichtlich:

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \\ \diagdown NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}H_2N\text{-}SO_3H + OC(NH_2)_2 + \\ + CO_2 + H_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2\end{matrix} \qquad (4)$$

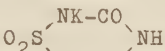
Auf (4) dürften die restlichen 30% der Gesamthydrolyse fallen. Nach (4) gebildetes Harnstoff-monosulfonsäure-amid hydrolysiert weiter nach (1b).

Um auf Grund der postulierten vier Zerfallsrichtungen und deren prozentualer Verteilung zu den experimentell gefundenen Werte zu gelangen, ist es übersichtlich, die molaren Mengen der Hydrolyseprodukte in einer Tabelle anzuordnen. Ausgehend von 20 mMol Sulfurylbiuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid ergeben sich gemäß Reaktionsschema 1-4:

Reaktion	Anteil %	Biuret mMol	SO_4H_2 mMol	$O_2S(NH_2)_2$ mMol	H_2N-SO_3H mMol
1 a	20	4	4	-	-
1 b		-	-	1	3
2	40	8	-	8	8
3	10	-	-	4	-
4	30	-	-	-	6
1b		-	-	2	4
Gesamt	100	12	4	15	21

Dies entspricht den experimentell gefundenen Werten von 60% Biuret, 10% SO_4H_2, 40% $O_2S(NH_2)_2$ und 50% H_2N-SO_3H. Die gefundenen Werte lassen sich also mit den Reaktionsgleichungen 1-4 recht gut erklären.

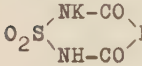
Alkalischer Ringschluß von Sulfuryl-dibiuret (I), Biuret-monosulfonsäure-amid (II) und Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid (III)

Mono-K-Cyclo-sulfuryl-biuret, 

Je 15 mMol von I, II und III werden im Zweihalskolben mit 60 ml 30 proz. KOH gelöst. Durch den einen Kolbenansatz wird N_2 in die Flüssigkeit gedrückt, der andere trägt einen Rückflußkühler. Beim Erhitzen zum Sieden tritt nach 2-3 min kräftige NH_3-Entwicklung ein. Nach 2 h läßt man erkalten und versetzt mit 200 ml Methanol, wobei ein farbloser Niederschlag, bestehend aus Di-K-Cyclo-sulfuryl-biuret und K-Amidosulfat, ausfällt. Man saugt scharf ab, wäscht mit Methanol, dann Äther und trocknet 30 min im Vakuumexsiccator über P_4O_{10}. Rohausbeute: 2,6 g.

Das Rohprodukt wird in 10-15 ml H_2O gelöst und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit 5 ml konz. HCl. Man kühlt auf 0°, wobei sich farblose Nadeln bilden, die mit wenig Eiswasser, dann Methanol, zuletzt Äther gewaschen und an der Luft getrocknet werden.
Ausbeute: Aus I: 1,4 g (46%).

168,5; 175,8 mg Sbst.: 201,6; 213,5 mg $BaSO_4$
109,6; 105,1 mg Sbst.: 16,05; 15,45 ml 0,1 n HCl
133,6; 184,1 mg Sbst.: 56,2; 77,0 mg K_2SO_4
4,612 mg Sbst.: 2,114 mg CO_2; 0,464 mg H_2O


(203)

Ber. S 15,8 N 20,7 K 19,2
Gef. 16,4;16,7 20,5;20,6 18,9;18,8
Ber. C 11,8 H 1,0
Gef. 12,5 1,1

Aus II: 1,5 g (50%)

108,0; 106,2 mg Sbst.: 15,90; 15,70 ml 0,1 n HCl
201,6; 175,9 mg Sbst.: 84,4; 74,6 mg K_2SO_4

$O_2S(NH\text{-}CO)_2NK$	Ber. N 20,7	K 19,2
(203)	Gef.	20,6;20,7	18,8;19,0

Aus III: 0,9 g (30%)

136,0; 122,6 mg Sbst.: 20,00; 18,05 ml 0,1 n HCl

$O_2S(NH\text{-}CO)_2NK$	Ber. N 20,7
(203)	Gef.	20,6;20,6

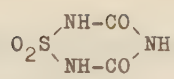
Di-Ag-Cyclo-sulfuryl-biuret, $O_2S\begin{matrix}\diagup NAg\text{-}CO\diagdown \\ \diagdown NAg\text{-}CO\diagup\end{matrix}NH$

Die Suspension von 2,0 g (10 mMol) Mono-K-Salz in 50 ml Wasser wird mit 2 n KOH gegen Universalindikatorpapier auf den pH-Wert 8 gebracht. Zu der auf 80° erhitzten Lösung fügt man 4,0 g (23,5 mMol) $AgNO_3$, gelöst in 20 ml Wasser von 80°. Nach 1 h Stehen hat sich der farblose, voluminöse Niederschlag in ein schweres Kristallpulver umgewandelt. Man wäscht gut mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther und analysiert lufttrocken. Ausbeute: 3,7 g (96%).

184,1; 162,6 mg Sbst.: 14,45, 12,70 ml 0,1 n HCl
172,1; 185,4 mg Sbst.: 9,00; 9,70 ml 0,1 n NH_4SCN

$O_2S(NAg\text{-}CO)_2NH$	Ber. N 11,1	Ag 57,0
(379)	Gef.	11,0;10,9	56,5;56,5

Das Ag-Salz ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, in kalter 2 n NO_3H ist es schwerlöslich. Gut löst es sich in 2 n NH_3/H_2O.

Freies Cyclo-sulfuryl-biuret, 

7,3 g (19,3 mMol) Ag-Salz werden in 100 ml absol. Methanol, das 1,5 g HCl enthält, ~30 min geschüttelt. Dann saugt man vom AgCl ab, wäscht gut mit Methanol und dampft die vereinigten methanolischen Filtrate im Wasserstrahlvakuum bei ~ 30° zur Trockne ein.

Der farblose feste Rückstand wird mit 45 ml absol. Äther aufgenommen. Die filtrierte ätherische Lösung wird unter Rühren mit 150 ml trockenem Gasolin versetzt, wobei Cyclo-sulfuryl-biuret kristallin anfällt. Man wäscht mit trockenem Gasolin und trocknet im Vakuumexsiccator 24 h über Kieselgel. Ausbeute: 2,5 g (80%).

184,2; 194,5 mg Sbst.: 262,6; 280,9 mg $BaSO_4$
111,7; 115,3 mg Sbst.: 20,10; 20,95 ml 0,1 n HCl
4,534 mg Sbst.: 2,506 mg CO_2; 0,681 mg H_2O

$O_2S(NH\text{-}CO)_2NH$	Ber.	S 19,4	N 25,5	C 14,5	H 1,8
(165)	Gef.	19,5;19,9	25,2;25,4	15,1	1,7

Die bei 175-180° unter Zersetzung schmelzende Säure ist nicht hygroskopisch.

Sie ist in kaltem Wasser, sowie Alkoholen, Äther, Estern, Aceton und Tetrahydrofuran sehr leicht löslich. Unlöslich ist sie in Gasolin, Benzol und Chloroform.

Gegenüber verd. Säuren und Laugen ist sie auch in der Hitze sehr beständig. Versetzt man mit NO_2Na + 2 n ClH, so wird noch nach 2-3 Tagen mit Ba^{2+} kein $BaSO_4$ gefällt.

Papierchromatographische Untersuchung der Hydrolyse in 30 proz. KOH

Die präparativen Ergebnisse ließen keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Verlauf der Hydrolyse in 30 proz. KOH zu. Es wurde daher der Zerfall von Sulfuryl-dibiuret, Biuret-monosulfonsäure-amid und Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid auf papierchromatographischem Wege verfolgt und so eine weitgehende Klärung der alkalischen Spaltung erzielt.

Die chromatographische Untersuchung wurde mit den K-Salzen vorgenommen und zu deren Trennung das Verfahren von LEHMANN und KEMPE (37) etwas abgeändert. Verwandt wurde die eindimensionale aufsteigende Methode auf nicht vorbehandeltem Papier Nr. 2043 a der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL. Wegen der nicht einwandfreien Reproduzierbarkeit der R_f-Werte wurde stets ein Testgemisch nebenher laufen lassen.

Zusammensetzung des Testgemisches, in Klammern die auf den Chromatogrammen verwandten Abkürzungen:

Sulfamid $O_2S(NH_2)_2$	(SA)
Imido-disulfamid $HN(SO_2\text{-}NH_2)_2$	(ISA)
Amidoschwefelsäure $H_2N\text{-}SO_3H$	(AS)
Schwefelsäure SO_4H_2	(S)

Mit Ausnahme des Sulfamids liegen sämtliche Verbindungen als K-Salze vor.

Als Fließmittel wurde verwandt:

Fließmittel, Fl III

40 Teile Äthanol
30 Teile Isopropanol
30 Teile Wasser
1 g K-Acetat

Die Chromatogramme wurden nach der für die NH_4-Salze angegebenen Vorschrift entwickelt.

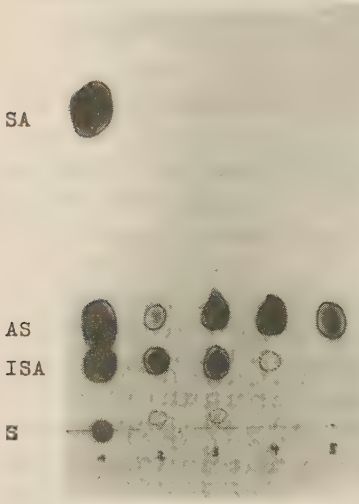
Versuchsbeschreibung:

In 50 ml-Spitzkolben wird eine Substanzmenge, die 3 Milliatom S enthält, mit 10 ml 30 proz. KOH übergossen und nach 2-3 min Anheizen auf dem Drahtnetz unter Rückfluß erhitzt. Einstellen von gläsernen Siedestäbchen bewahrt gleichmäßiges Sieden.

Nach verschiedenen Zeiten werden die einzelnen Proben sofort auf Raumtemperatur gekühlt und mit 50 ml CH_3OH gefällt. Der Niederschlag (a) wird auf einer G4-Fritte gesammelt, mit CH_3OH gewaschen und das methanolische Filtrat mit konz. HCl neutralisiert. Vom ausgeschiedenen KCl wird abgesaugt und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum bei $\sim 30^{\circ}$ zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 3 ml H_2O aufgenommen, mit (a) vereinigt und filtriert. Mit der Blutmischpipette werden 2 μl aufgetragen.

Deutung der Chromatogramme

Sulfuryl-dibiuret, gelöst in siedender 30 proz. KOH



Ch 13 (Fl III)

Chromatogramm 13 zeigt auf Bahn 2-5 den Hydrolysenstand nach 30, 60, 120 und 240 min. Bahn 1: Testgemisch.

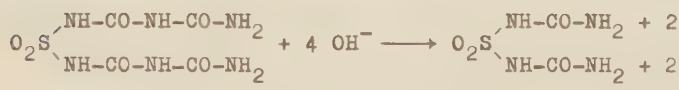
Sulfuryl-dibiuret zerfällt in 30 proz. KOH zu Amidoschwefelsäure und Cyclo-sulfuryl-biuret, das sich zwar papierchromatographisch nicht nachweisen läßt, aber präparativ isoliert wird.

Man erkennt deutlich auf Bahn 2 und 3 Imido-disulfamid, das nach 2 h (Bahn 4) praktisch völlig zersetzt ist. Gleichzeitig nimmt ab Bahn 2 die Konzentration von Amidosulfat zu. Sie ist am geringsten nach 30 min, am größten nach 2 h, wenn alles Imido-disulfamid zerfallen ist. Es darf daher angenommen werden, daß Amidosulfat über Imido-disulfamid gebildet wird.

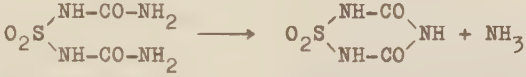
Deutung des Hydrolyseverlaufs:

Die Isolierung von 46% Cyclo-sulfuryl-biuret zeigt, daß bei Berücksichtigung der präparativen Verluste etwa 50-60% Sulfuryl-dibiuret Ringschluß erfahren, die restlichen 40-50% zu Amidosulfat abgebaut werden.

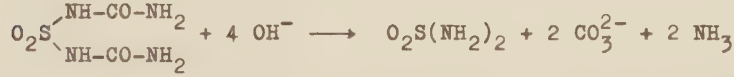
Da Sulfuryl-diharnstoff (12) in 30 proz. KOH sowohl in Cyclo-sulfuryl-biuret als auch Amidosulfat umgewandelt wird, ist anzunehmen, daß der Abbau des Sulfuryl-dibiurets vom Kettenende her über Sulfuryl-diharnstoff verläuft,



welcher sich zu 70-80% cyclisiert:

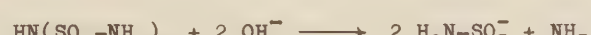


Ebenso läßt sich die Entstehung von Imido-disulfamid direkt aus Sulfuryl-dibiuret bzw. Sulfuryl-diharnstoff nicht erklären. Es ist anzunehmen, daß restlicher Sulfuryl-diharnstoff vom Kettenende her bis zum Sulfamid abgebaut wird:



Sofort bei Entstehung bildet Sulfamid in starken Laugen nach der KIRSANOV-Reaktion (27) Imido-disulfamid und läßt sich daher selbst nicht nachweisen:

Überschüssige Lauge bewirkt weiter die Spaltung von Imido-disulfamid zu Amidosulfat:



Biuret-monosulfonsäure-amid, gelöst in siedender 30 proz. KOH

Ch 14 Fl III

Aufgetragen wurde auf Chromatogramm 14 die Spaltung auf Bahn 2-5 nach 30, 60, 120 und 240 min.
Bahn 1: Testgemisch.

Biuret-monosulfonsäure-amid liefert als Endprodukte ~60% Cyclo-sulfuryl-biuret und ~40% Amidosulfat.

Die Hydrolyse liefert Imido-disulfamid als Zwischenkörper. Seine zu Anfang stärkere Konzentration (Bahn 2) nimmt mit steigender Hydrolysendauer ab, bis es nach 2 h nicht mehr nachzuweisen ist. Im gleichen Umfang nimmt Amidosulfat zu.

Deutung des Hydrolyseverlaufs:

Es konkurrieren in stark alkalischem Medium zwei Spaltungsrichtungen. Etwa 60% Biuret-monosulfonsäure-amid schließen unter NH_3-Austritt den 6-Ring,

40% werden über Sulfamid

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\ OH^- \longrightarrow \begin{matrix}O_2S(NH_2)_2 + OC(NH_2)_2\\ + CO_3^{2-}\end{matrix}$$

und Imido-disulfamid

$$2\ O_2S(NH_2)_2 \longrightarrow HN(SO_2\text{-}NH_2)_2 + NH_3$$

zu Amidosulfat abgebaut:

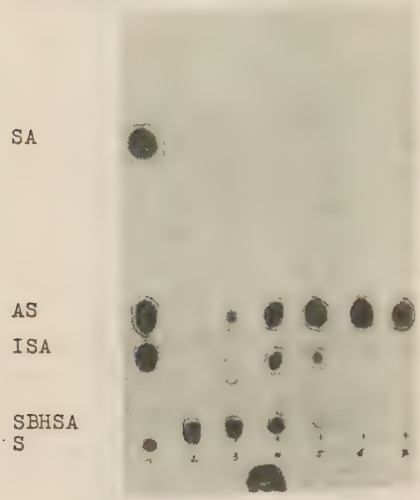
$$HN(SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ OH^- \qquad 2\ H_2N\text{-}SO_3^- + NH_3$$

In geringerem Umfang könnte Amidosulfat auch direkt abgespalten werden:

$$O_2S\begin{matrix}\diagup NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + OH^- \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3^- + HN(CO\text{-}NH_2)_2$$

Carbonat und NH_3 lassen sich reichlich nachweisen. Harnstoff und Biuret werden zu höher molekularen Verbindungen kondensiert. In geringer Menge entstanden auch Körper, die in 2 n Laugen und Säuren unlöslich waren, keinen S, wohl aber, wie ein Aufschluß mit elementarem Na zeigte, C und N enthielten.

Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid, gelöst in siedender 30 proz. KOH



Ch 15 (Fl III)

Ch 15 zeigt auf Bahn3-7 den Hydrolysenstand nach 10, 30, 60, 120 und 240 min. Bahn 1: Testgemisch. Bahn 2: Sulfuryl-biuret-harnstoff-monosulfonsäure-amid (SBHSA).

In 30 proz. KOH hydrolysiert SBHSA in 3 Richtungen, die zu dem stabilen Endprodukten 35-40% Cyclosulfuryl-biuret, den Rest Amidosulfat führen.

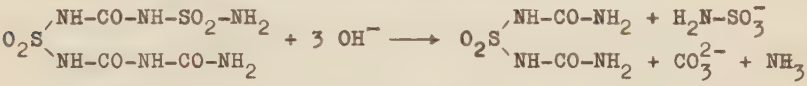
Man erkennt zu Beginn des Siedens (Bahn 3 und 4) noch nicht umgesetztes SBHSA, das nach 60 min (Bahn 5) verschwunden ist.

Imido-disulfamid ist deutlich erst nach 30 min (Bahn 4) zu sehen, wird nach 60 min schwächer und ist nach 2 h völlig zersetzt. Amidosulfat ist bereits nach 10 min (Bahn 3) zu erkennen; seine Konzentration nimmt bis Bahn 6 stetig zu.

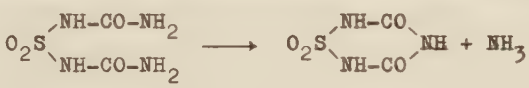
Deutung des Hydrolyseverlaufs:

Da Amidosulfat nach 10 min (Bahn 3) bereits deutlich zu sehen ist, Imido-disulfamid dagegen praktisch noch nicht, ist wohl die Annahme berechtigt, daß die endständige SO_2-Gruppe vorwiegend als Amidosulfat abgespalten wird

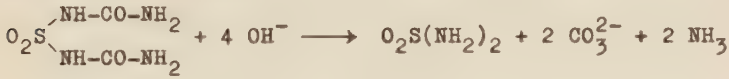
und somit Abbau vom Kettenende her erfolgt. Zwischenprodukt dürfte wieder Sulfuryl-diharnstoff sein,



welcher teils Ringschluß zum Cyclo-sulfuryl-biuret erfährt,

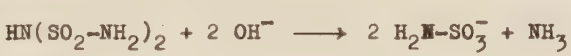


teils über Sulfamid

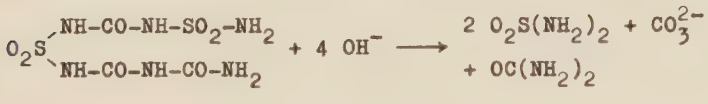


und Imido-disulfamid

zu Amidosulfat hydrolysiert:



Die geringere Ausbeute an Cyclo-sulfuryl-biuret bei SBHSA gegenüber Sulfuryl-dibiuret könnte so erklärt werden, daß etwa 20% der endständigen SO_2-Gruppe auch als Sulfamid abgespalten werden:



Dies wird durch Untersuchungen am Sulfuryl-bis-harnstoff-monosulfonsäure-amid $O_2S(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ (20) gestützt, das sich in 30 proz. KOH nur zu etwa 20-25% cyclisiert.

Literaturverzeichnis

1) J.HARMON, U.S. patent, 145, 392; C.A. 33, 3399 (1939)
2) P.W.GARBO, U.S. patent 2, 524, 049; C.A. 45, 2019 (1951)
3) E.A.WERNER, J.chem.Soc.(London) 103, 1010 (1913)
4) W.JOSEPH, Dissertation Erlangen 1956
5) EPHRAIM u. MICHEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 3833 (1909)
6) W.TRAUBE, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 607 (1893)
7) A.MEUWSEN u. G.HEINZE, Z.anorg.allgem.Chem. 275, 52 (1954)
8) A.M.PAQUIN, Kunststoffe 37, 165 (1947)
9) R.APPEL u. W.SENKPIEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 1158 (1958)
10) R.GRAF, Ber.dtsch.chem.Ges. 89, 1071, (1956)
11) P.BAUMGARTEN u. J.MARKGRAF, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 307 (1913)
12) M.DANNER, Dissertation Erlangen 1964
13) R.APPEL u. H.GERBER, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 1200 (1958)
14) DANS u. LAX, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, 393
15) A.MEUWSEN u. TH.PAPENFUHS, z.anorg.allgem.Chem. 318, 190 (1962)
16) E.SCHMIDT, Kunststoffe 37, 25, 165 (1947)
17) G.SCHIFF, Ann. 291, 374 (1897)
18) WISLICENUS u. GOLDBERG, Ber.dtsch.chem.Ges. 7, 287 (1874)
19) G.LEIDERER, Dissertation Erlangen 1962
20) W.SIEGELIN, Beabsichtigte Dissertation Erlangen 1965
21) E.SCHMIDT, J.prakt.Chem. (2) 5, 35 (1872)
22) TH.PAPENFUHS, Dissertation Erlangen 1962
23) R.C.HAWORTH u. F.G.MANN, J.chem.Soc. 603, (1943)
24) A.SCHLITTENHEIM u. K.WARNAT, Z.phys.Chem. 171, 174 (1927)
25) A.STÜBINGER, Dissertation Erlangen 1962
26) J.S.BLAIR, J.am.chem.Soc. 48, 96 (1926)
27) A.v.KIRSANOV, J.allg.Chem. 20, 1790 (1950)
28) R.REUSCHEL, Diplomarbeit Erlangen 1963

29) W.JOSEPH, Dissertation Erlangen 1956
30) F.L.HAHN, Z.anorg.allgem.Chem. 126, 257 (1923)
31) L.F.WIENINGER, Z.analyt.Chem. 133, 241 (1951)
32) JANDER u. FRESENIUS, Handbuch d.analyt.Chem.III, Bd. I, 336 (1940)
33) H.FUNK u. H.DITT, Z.analyt.Chem. 60, 320 (1948)
34) M.PAQUIN, Z.angew.Chem. 93, 241 (1933)
35) H.OERTEL, Dissertation Erlangen 1957
36) H.SCHRÖDER, Z.anorg.Chem. 297, 296 (1959)
37) H.A.LEHMANN u. G.KEMPE, Chem.Techn. 9, 719 (1957)

L e b e n s l a u f

Am 7. Juli 1938 wurde ich als Sohn des Lehrers Walter Reuschel und seiner Ehefrau Anna, geb. Krauß, in Warzfelden, Kreis Ansbach, geboren.

Nach Besuch der Volksschule in Fürth i/Bay. trat ich 1948 in die dortige Oberrealschule ein, wo ich 1957 das Reifezeugnis erhielt.

Im Wintersemester 1957/58 begann ich das Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, wo ich mich im Juli 1960 der Diplomchemiker-Vorprüfung, im Juni 1962 der Diplomchemiker-Hauptprüfung unterzog.

Meine Diplom- und Doktorarbeit führte ich am hiesigen Institut für Anorganische Chemie aus, an dem ich seit November 1961 als wissenschaftliche Hilfskraft, von Mai bis September 1964 als Verwalter einer Assistentenstelle beschäftigt war.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –